



**FT-IR und FT-NIR spektroskopische Untersuchungen in  
Kombination mit chemometrischen Auswertealgorithmen  
zur Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung  
von Straßenbaubitumen**

DISSERTATION

zur  
Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereiches Chemie  
der Universität Duisburg-Essen

vorgelegt von

Dipl. Chem.-Ing. Laimute Thimm  
aus Vilnius (Litauen)

Tag der mündlichen Prüfung: 16.09.2009

Institut für Physikalische Chemie  
Universität Duisburg-Essen  
Schützenbahn 70  
D 45117 Essen

Die vorliegende Arbeit „FT-IR und FT-NIR spektroskopische Untersuchungen in Kombination mit chemometrischen Auswertalgorithmen zur Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung von Straßenbaubitumen“ wurde in der Zeit von Juni 2006 bis Mai 2009 an der Universität Duisburg-Essen im Fachbereich Chemie, am Institut für Physikalische Chemie, unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. W. Siesler erstellt.

Referent: Prof. Dr. H. W. Siesler

Korreferent: Prof. Dr. K. Molt

*„Hiermit bestätige ich, die vorliegende Arbeit ohne fremde Hilfe angefertigt zu haben.“*

Laima Thimm

---

Mein besonderer, herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. W. Siesler für die Ermutigung diese Arbeit in Angriff zu nehmen, für seine Unterstützung und Betreuung, sowie für seine ständige Bereitschaft zur Diskussion während der Fertigstellung der vorliegenden Dissertation.

Herrn Prof. Dr. K. Molt danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Mein besonderer Dank gilt auch Herrn Dr. V. Hirsch (Bundesanstalt für Straßenwesen, Bergisch-Gladbach), der durch die Unterstützung und Förderung des Projektes „Nachweis von zur Viskositätsabsenkung von Asphaltmischungen verwendeten aliphatischen Kohlenwasserstoffen in Bitumen mit Hilfe der FTIR-ATR-Technik und anschließender multivariater Datenanalyse“ letztlich die Idee zu dieser Dissertation und weitere wissenschaftliche Untersuchungen auf dem Gebiet der Qualitätskontrolle im Straßenbau anregte.

Außerdem möchte ich mich bei meinen Kollegen an der Universität Duisburg-Essen, Institut für Physikalische Chemie, für die schöne Zeit und Rücksichtnahme während der Fertigung dieser Arbeit sowie für die Hilfsbereitschaft bei der Behebung von technischen Problemen bedanken. Meiner Kollegin Miriam Unger möchte ich für den herzlichen und fachlichen Beistand, der über das Kaffeetrinken hinausging, danken.

Bei meiner Familie bedanke ich mich von Herzen für Geduld und Verständnis.

---

---

## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	5
2	Theoretische Grundlagen .....	8
2.1	IR-Spektroskopie .....	8
2.1.1	Aufbau eines Spektrometers .....	10
2.1.2	Molekülschwingungen .....	11
2.2	Bitumen.....	15
2.2.1	Allgemeines .....	15
2.2.2	Bitumenherstellung .....	17
2.2.3	Zusammensetzung von Bitumen und Molekülmodelle .....	18
2.2.4	Mizellenbildung und Flockulation.....	31
2.2.5	Einfluss der Additive auf Bitumeneigenschaften.....	36
2.3	Multivariate Datenanalyse .....	44
3	Experimenteller Teil.....	49
4	Qualitative und quantitative Bestimmung diverser Additive in Bitumenmischungen.....	52
4.1	Identifizierung der Referenzproben und Auswertung der spektralen Daten anhand der FT-IR/ATR Spektren .....	53
4.1.1	Ester-Additive (Montanwachs).....	57
4.1.2	Amidwachse (Licomont, Hollybit, Asphaltan A) .....	59
4.1.3	Paraffinwachse (Licocene PE, Sasobit, Asphaltan B) .....	63
4.2	Anwendung der PCA- und SIMCA-Auswerteverfahren zur qualitativen Komponentendiskriminierung .....	66
4.2.1	Diskriminierung der Bitumenmischungen innerhalb einer Additivklasse.....	67
4.2.2	PCA-Diskriminierung von Bitumen nach Provenienz.....	68
4.2.3	Diskriminierung nach Herstellungsjahr (Herstellungsverfahren) .....	73
4.2.4	Diskriminierung nach Penetrationswert (Nadelpenetration DIN EN 1426) .....	76
4.2.5	Untersuchung der Komponente Asphamin .....	79
5	NIR Spektroskopie .....	83
5.1	Allgemeines .....	83
5.2	Probenpräparation .....	85
5.3	Reflexionsmessungen .....	89
5.4	Datenvorbehandlungsmethoden für die chemometrische Auswertung der NIR Spektren .....	93
5.5	PCA Anwendungen .....	94
5.5.1	Klassifizierung nach Herkunft (Provenienz) .....	94
5.5.2	Klassifizierung nach physikalischen Bitumeneigenschaften. ....	99
5.5.3	Klassifizierung der Bitumenmischungen nach Additivkomponenten .....	99
5.5.4	Ergebnisse von PLS Kalibrationen für Paraffin- und Amidkomponenten .....	103
5.6	Transmissionsergebnisse.....	106
5.6.1	PCA Analyse zur Klassifizierung der untersuchten Bitumina.....	107
5.6.2	PLS Modellierung zur quantitativen Bestimmung des Paraffingehaltes .....	111
6	Vergleich der Modelle verschiedener Messverfahren .....	116
6.1	Vergleich der PCA Modelle.....	116
6.2	Vergleich der PLS Modelle.....	121
7	Zusammenfassung.....	123
8	Literaturverzeichnis.....	126

---

## 1 Einleitung

Die älteste frühgeschichtliche Überlieferung beschreibt eine asphaltgetränkte Ziegelstraße, die König Nabopolassar (625-604 v. Chr.) in Babylon bauen ließ. Aus dem Mittelalter ist bekannt, dass die Inkas in Peru ähnliche Straßen anlegten. Im europäischen Raum war Frankreich das erste Land, das 1716 im „Corps des Ponts et Chaussees“ eine Organisation zur systematischen Anlage eines Straßennetzes schuf. Bürgersteige und Brücken wurden schon seit 1810 mit den in Seyssel erzeugten Asphaltnastix-Blöcken belegt, die erst ab 1829 zum ersten Male in Kesseln gekocht und ausgestrichen wurden. Damit war der Asphalte coule oder Gussasphalt erfunden [1].

Um 1849 wurde der bei etwa 100°C pulverisierte und auf 130°C erhitzte Asphaltkalkstein für die Befestigung von Straßen angewendet. So entstand der so genannte Stampfasphalt, mit dem schon 1930 mehr als 6 000 000 m<sup>2</sup> Straßen in Berlin belegt wurden. Mit der zunehmenden Motorisierung wurde diese feinkörnige und weiche Straßenoberfläche für schnelle Fahrzeuge zu glatt („Rutschasphalt“) und seit mehr als 60 Jahre darf sie nicht mehr verbaut werden.

Der letzte Abschnitt des Asphaltstraßenbaus wurde durch die amerikanische Erfindung des Walzasphaltes eingeleitet, wobei der einheimische Asphalt mit dem aus Europa importierten Asphaltgestein gemischt und mit Walzen verdichtet wurde. 1876 ersetzte man den Naturasphalt durch Bitumen aus der Erdölverarbeitung. Den letzten Anstoß zur Verwendung von reinem Bitumen gab der ungeheure Aufschwung des Straßenbaus in Amerika durch die rapide Motorisierung, zusammen mit der Erschließung der mexikanischen und venezolanischen Quellen mit hochasphaltenischen Ölen um 1910 und der inzwischen weiterentwickelten Destillationstechnik, die erlaubte, Bitumen in jeder beliebigen Härte mit allen gewünschten Eigenschaften herzustellen [1].

In Deutschland begann die Verwendung von Bitumen in größerem Umfang Anfang der Zwanziger Jahre und wurde forciert durch die Erstellung neuer Raffinerien zur Verarbeitung mexikanischer und venezolanischer Rohöle Ende der Zwanziger Jahre. Bis zum Zweiten Weltkrieg wurden 300 000 t Straßenbaubitumen in Deutschland verarbeitet. Die Wiederaufbauphase nach 1948 und die stürmische Entwicklung in den folgenden Jahren ließ den Gesamtbitumenverbrauch rapide bis auf 800 000 t (Straßenbaubitumen bis 400 000 t) hochschnellen.

Nach Angaben des Bundesverkehrsministeriums sind im Jahr 2008 insgesamt 4,70 Mrd. Euro für die Finanzierung der Fernstraßen mit einer Netzlänge der Bundesautobahnen von 12438 km und Fahrleistungen von 224,3 Mrd. km geplant. Etwa zwei Drittel aller Straßen in

Deutschland besitzen eine Fahrbahndecke aus Asphalt, wofür ca. 80% der Gesamtproduktion von Bitumen verwendet werden.

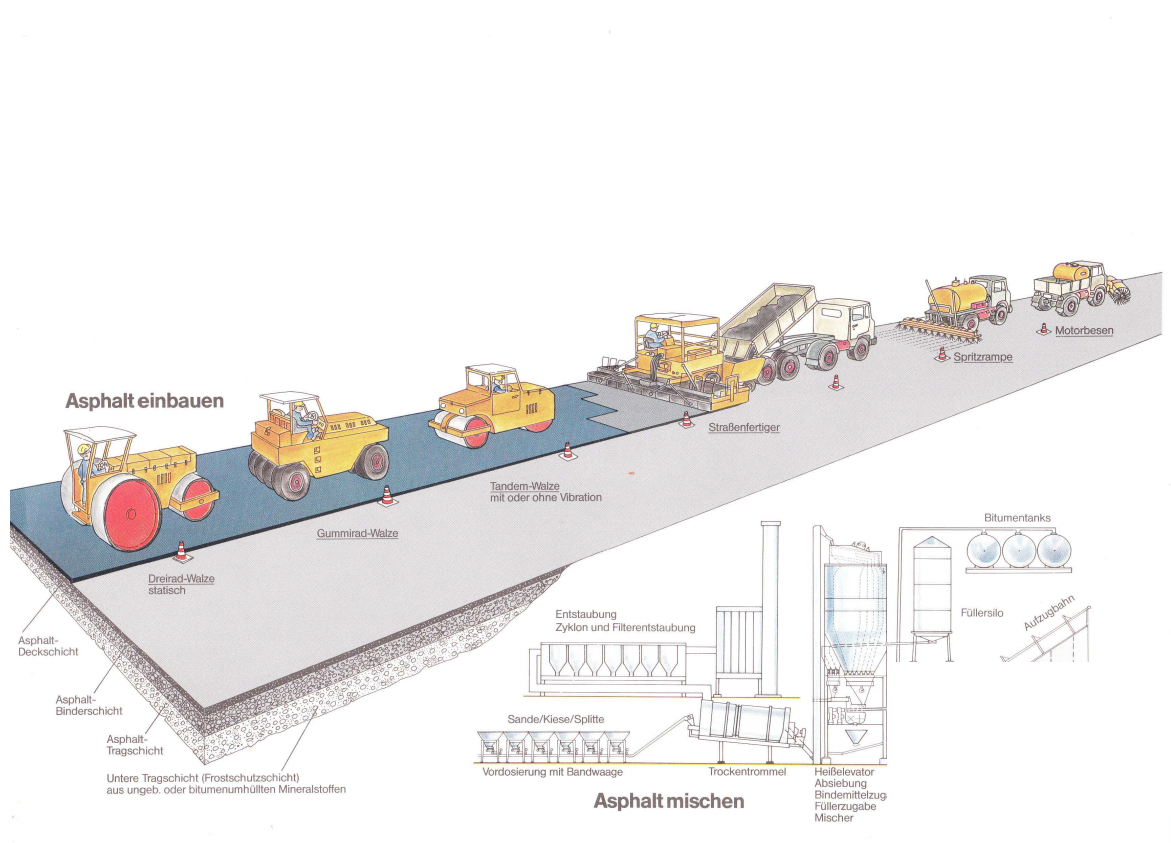


Abb. 1 Darstellung des Straßenbauprozesses (Arbeitsgemeinschaft für Bitumenindustrie [ARBIT])

Der Begriff „Bitumen“ kommt aus dem Lateinischen und ist gleichbedeutend mit den im Griechischen mit „Asphaltos“ bezeichneten Naturasphalten des Altertums. Längere Zeit wurden auch die Begriffe „Teer“ oder „Pech“ für die Definition des Erdölbindemittels angewendet. In der Bundesrepublik wurden deshalb 1983 diese Begriffe völlig neu geordnet und normiert. Nach DIN 55946 (12. 1983, Teil 1) Definition versteht man unter „Bitumen“ folgendes: „Bei der Aufarbeitung geeigneter Erdöle gewonnenes, schwerflüchtiges, dunkelfarbiges Gemisch verschiedener organischer Substanzen, deren elastoviskoses Verhalten sich mit der Temperatur ändert. Zu den Bitumen im weitesten Sinne sind auch die in geologischen Zeiträumen aus Erdölen gebildeten Bitumenanteile von Naturasphalten zu rechnen.“

Im Rahmen der seit über etwa zwei Jahren laufenden Machbarkeitsstudien sowie Reklamationsbearbeitungen in Kooperation mit der Ingenieurgesellschaft für Technische Analytik (IFTA) in Essen, hat sich im Institut für Physikalische Chemie der Universität Duisburg-Essen die Fourier-Transform Infrarot (FT-IR) Spektroskopie in Kombination mit der abgeschwäch-

ten Totalreflexion (ATR) als hervorragende Methode zur raschen, qualitativen Bewertung von Bitumen sowie zur quantitativen Bestimmung von Additiven bewährt.

Die vorliegende Promotionsarbeit behandelt die Präparation und die Analyse von Straßenbaubitumen und dessen Mischungen mit Wachsadditiven im infraroten Spektralbereich. Die Arbeiten basieren auf einem Forschungsprojekt im Auftrag der Bundesanstalt für Straßenwesen (BAST, Bergisch-Gladbach) zu FT-IR-spektroskopischen Untersuchungen von Straßenbaubitumen und seinen Additiven in Kombination mit multivariater Datenauswertung. Ziel dieses Projektes war die Erarbeitung rascher quantitativer Bestimmungsverfahren von Bitumenadditiven sowie qualitativer Diskriminierungsmethoden von Bitumen verschiedener Provenienz auf Basis der FT-IR/ATR Spektroskopie. Dazu wurden Bitumenabmischungen mit verschiedenen Additiven in Konzentrationen von 0% bis 5% hergestellt, spektroskopisch untersucht und diese Daten mit Partial Least Squares (PLS) Kalibrationen sowie über Principal Component Analysis (PCA) und Soft Independent Modeling of Class Analogies (SIMCA) ausgewertet. Die FT-IR/ATR Spektren konnten nicht nur für die qualitative Interpretation und Identifizierung von Bitumen nach Herkunft und Typ eingesetzt werden, sondern ermöglichten auch die quantitative Bestimmung des Additivgehaltes und ausgewählter Eigenschaftsparameter mit Hilfe chemometrischer Verfahren.

Weitere Versuche im Bereich des nahen Infrarot belegten, dass es bei Einhaltung eines bestimmten Probenpräparationsverfahrens möglich ist, auch mit der weniger selektiven NIR-Spektroskopie Kalibrationsmodelle für Bitumenmischungen zu entwickeln und diese als schnelles Bestimmungsverfahren zur Qualitätssicherung anzuwenden.

Mit der für Bitumen ungewöhnlichen Untersuchungsmethode der TGA/FT-IR-Kopplung (TGA: Thermogravimetrische Analyse) ließen sich nicht nur der Gehalt der anorganischen, mit der IR-Spektroskopie nicht detektierbaren Additivkomponente Asphamin abschätzen, sondern auch die bei einer simulierten Bitumendestillation entstandenen Gase detektieren.

## 2 Theoretische Grundlagen

Die für die vorliegende Arbeit verwendeten Methoden sind die FT-IR-Spektroskopie im Messmodus der abgeschwächten Totalreflexion (ATR) im mittleren Infrarot, sowie Reflexions- und Transmissionsmessungen im nahen Infrarot (NIR) und die thermogravimetrische Analyse in Kombination mit der spektroskopischen Identifizierung der entstandenen Gasen.

### 2.1 IR-Spektroskopie

Im Allgemeinen versteht man unter Spektroskopie den Nachweis und die Analyse der von einer Substanz absorbierten, emittierten oder gestreuten Strahlung. Die Aufzeichnung der von einer Probe durchgelassenen oder gestreuten Lichtintensität als Funktion der Frequenz  $\nu$ , der Wellenlänge  $\lambda$  oder der Wellenzahl  $\tilde{\nu} = \nu/c$  wird nach dem lateinischen Wort für „Abbild“ als Spektrum der Probe bezeichnet ( $c$  - Lichtgeschwindigkeit) [4].

Die Energie  $h\nu$  der absorbierten oder emittierten Photonen (und somit die Frequenz  $\nu$  der absorbierten oder emittierten Strahlung) ist durch die Bohr'sche Frequenzbedingung gegeben [2]:

$$h\nu = E_1 - E_2 \quad (\text{Gl. 1})$$

$E_1$  - höhere Energie [J]

$E_2$  - tiefere Energie [J]

$h$  - Planck'sches Wirkungsquantum ( $6.62618 \cdot 10^{-34}$  J s)

$\nu$  - Frequenz der absorbierten (emittierten) Strahlung [Hz oder  $\text{s}^{-1}$ ]

Emissions- und Absorptionsspektren liefern im Allgemeinen die gleichen Informationen über die Molekülstruktur, sodass die verwendete Methode nach praktischen Gesichtspunkten ausgewählt werden kann. Die Absorptionsspektroskopie wird allerdings überwiegend bei der Untersuchung von elektronischen, Schwingungs- und Rotationsübergängen eingesetzt.

Die Infrarotstrahlung wird nach DIN 5031 bezüglich der jeweiligen Wellenlänge  $\lambda$  in drei Bereiche eingeteilt: nahes, mittleres und fernes Infrarot (s. Tab. 1, a). Die Dimension der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  ( $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ ) wird üblicherweise in der Spektroskopie angewendet, da sie der Energie  $\Delta E$  der absorbierten Strahlung direkt proportional ist:

$$\Delta E = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} \quad (\text{Gl. 2})$$

$c$  - Lichtgeschwindigkeit ( $2.997925 \cdot 10^8$  m/s)



Tab. 1 (a) Einteilung des IR-Spektralbereiches

Bereich	Wellenlänge [nm]	Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]
Nahes IR	800 – 2500	12500 – 4000
Mittleres IR	2500 – 50000	4000 – 200
Fernes IR	50000 - 1000000	200 – 10

Das nahe Infrarot (NIR) umfasst den Wellenzahlbereich zwischen  $4000 \text{ cm}^{-1}$  und  $12500 \text{ cm}^{-1}$ . In diesem Bereich treten fast ausschließlich Oberton- und Kombinationsschwingungen von C-H, N-H und O-H Gruppen auf. X-H Schwingungen weisen hohe Anharmonizität auf und führen daher im Vergleich zu anderen Schwingungen zu intensiven Absorptionsbanden der Oberton- und Kombinationsschwingungen. Darauf beruhen u. a. NIR-Untersuchungen zur Unterscheidung primärer und sekundärer Alkohole oder die Erkennung von  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Funktionalitäten [4].

Während ein MIR-Spektrum Absorptionsbanden der verschiedensten Funktionalitäten enthält, wird ein NIR-Spektrum daher im Wesentlichen von den Absorptionen wasserstoffhaltiger Gruppen geprägt. Die Hauptunterschiede zwischen den Spektren des mittleren und nahen Infrarots sind in der Tab. 1 (b) dargestellt [37].

Tab. 1 (b) Vergleich wichtiger Eigenschaften der MIR- und NIR-Spektroskopie

	MIR	NIR
Bandenzuordnung	Grund-schwingungen	Oberschwingungen, Kombinationsschwingungen
Anwendung für die Struktur-aufklärung	sehr gut	schlecht
Quantitative Auswertung	sehr gut	sehr gut
Absorptivität	hoch	gering
Erforderliche Probenschicht-dicken	sehr dünn (max. $100 \mu\text{m}$ )	groß (bis mehrere mm)
Fenstermaterial	KBr, NaCl	Quarz, Glas, Saphir
Signal/Rausch-Verhältnis	<10000	> 10000
Messung in diffuser Reflexion	aufwändig	einfach

NIR-Strahlung besitzt höhere Energie und geringere Absorptionskoeffizienten. Daraus ergibt sich eine größere Eindringtiefe der Strahlung, was die Handhabung des Meßverfahrens bezüglich des Einsatzes größerer Schichtdicken wesentlich vereinfacht. Daher ist oft keine Probenpräparation erforderlich und das untersuchte Material kann wiederverwertet werden.

### 2.1.1 Aufbau eines Spektrometers

Ein Spektrometer ist ein Gerät, mit dem die von Atomen oder Molekülen gestreute, emittierte oder absorbierte Strahlung analysiert wird (Abb. 2).

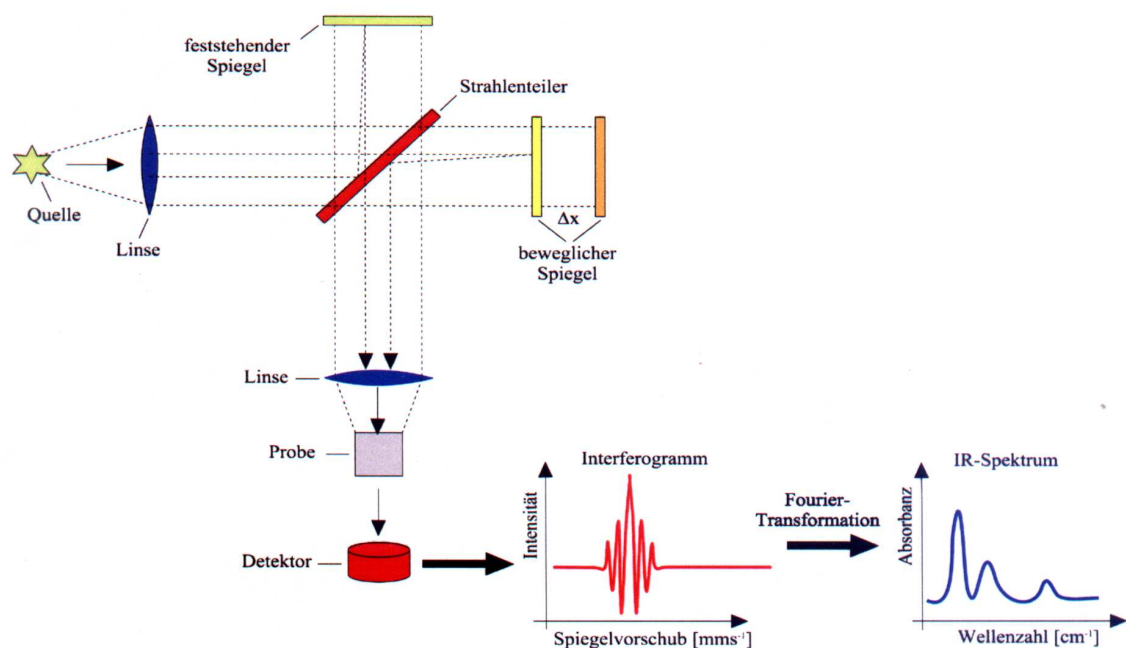


Abb. 2 Schematischer Aufbau eines FT-IR Spektrometers

Bei dem für den mittleren Infrarotspektralbereich verwendeten IFS 28 Spektrometer (Baureihe BRUKER EQUINOX® (**E**quivalent **I**nput **O**utput **E**xchange)) handelt es sich um ein Fourier-Transform-Infrarot (FT-IR) Spektrometer mit einer robusten optischen Konstruktion, einem permanent justierten Interferometer und einem leistungsfähigen PC-Datensystem. Als Lichtquelle wird dabei ein Globar eingesetzt, der aus Siliciumcarbid besteht und auf etwa 1500 K erhitzt wird.

In dem einem FT-IR Spektrometer zugrunde liegenden *Michelson-Interferometer* trifft die ankommende IR-Strahlung auf eine halbdurchlässige Platte (mit Germanium beschichtetes

KBr oder CsI), die als Strahlenteiler funktioniert. Eine Hälfte der Strahlung wird auf einen fest stehenden Spiegel abgelenkt, während die andere Hälfte auf einen beweglichen Spiegel auftrifft (Abb. 2). Der Abstand des beweglichen Spiegels zum Strahlenteiler kann variiert werden. Beide Spiegel reflektieren die Strahlung zum Strahlenteiler, wo je nach Position des beweglichen Spiegels konstruktive oder destruktive Interferenz auftritt. Das dadurch erhaltene Interferogramm bildet eine Überlagerung bzw. Aufsummierung der Interferogramme aller Frequenzen, da die IR-Strahlung polychromatisch ist. Die modulierte Strahlung wird nun durch die Probe geführt, wo sie selektiv absorbiert wird. Der Detektor, eine MCT (Mercury-Cadmium-Telluride) Detektor, zeichnet die ankommende IR-Strahlung als Interferogramm auf, nachdem die optischen in elektrische Signale umgewandelt wurden. Vom Computer werden durch Fourier-Transformation die in den Interferogrammen aufsummierten Frequenzinformationen in Einzelfrequenzen zerlegt und als konservatives IR-Spektrum wiedergegeben (Abb. 2) [2].

### 2.1.2 Molekülschwingungen

Durch die Absorption von Strahlung im nahen und mittleren Infrarot-Bereich des elektromagnetischen Spektrums ( $12500\text{ cm}^{-1} - 200\text{ cm}^{-1}$ ) werden im wesentlichen Schwingungen und Rotationen von Molekülen angeregt. Dem dabei entstandenen IR-Spektrum liegen einige theoretische Regeln zugrunde:

- Die Schwingungstheorie eines Moleküls anhand des Modells eines anharmonischen Oszillators
- Die Quantentheorie im molekularen Bereich der Energie- und Strahlungsabsorption
- Die Wechselwirkung eines Moleküldipolmomentes mit dem elektrischen Vektor der einfallenden Strahlung.

Aus der klassischen Mechanik (Hooke'sches Gesetz) stammt die Berechnung der potentiellen Energie (Erhöhung aufgrund der Verschiebung der Atomkerne aus ihrer Gleichgewichtslage) für einen harmonischen Oszillator – ein unendlich schwingendes System aus einer Feder und zwei gleichen Oszillatoren (Abb. 3)

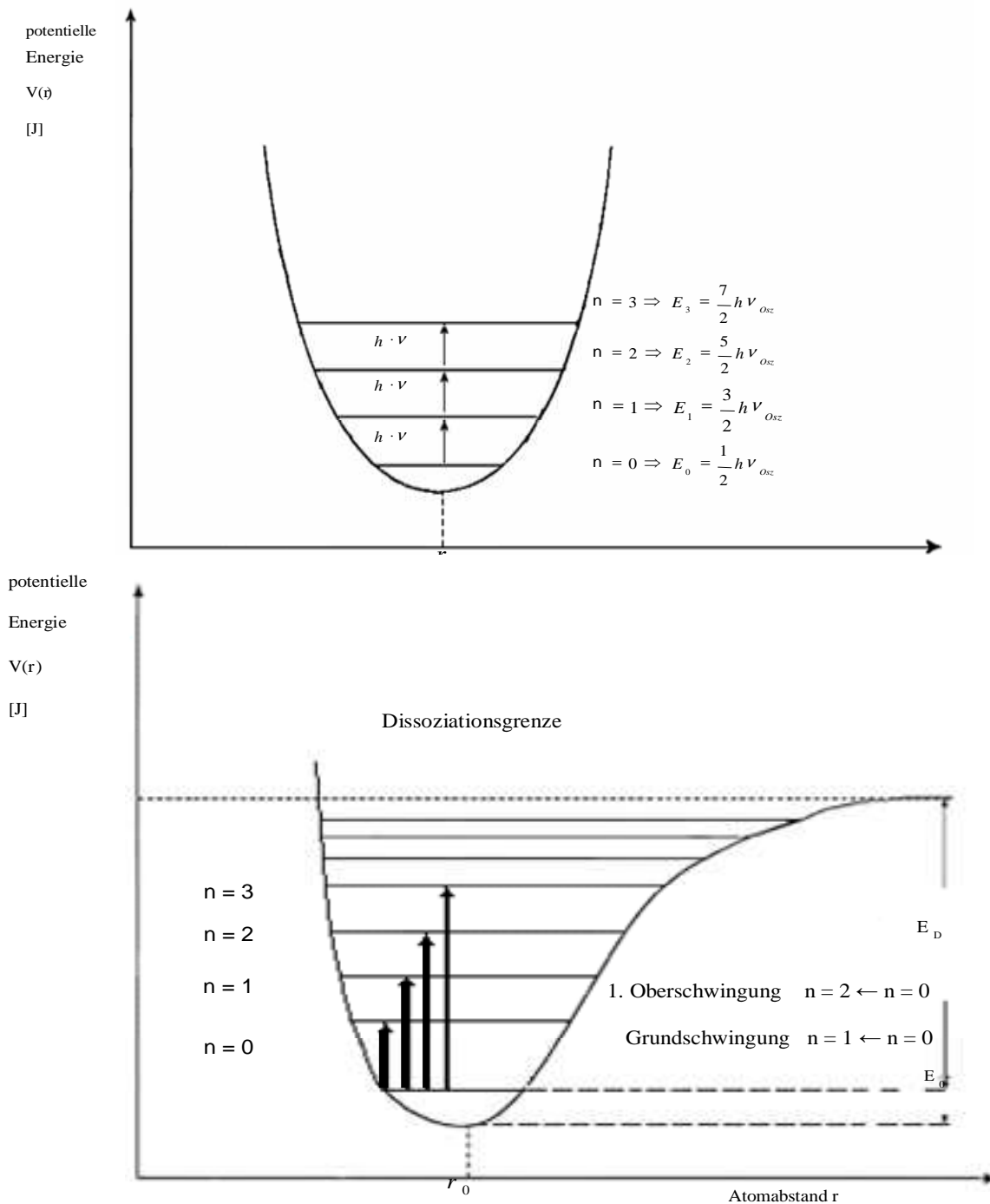


Abb. 3 Verlauf der potentiellen Energie für den harmonischen (oben) und anharmonischen (unten) Oszillator als Funktion des Atomabstandes

Der harmonische Oszillator (Abb. 3) beschreibt die Vorgänge aber auf molekularer Ebene nur unvollständig. Erst durch Anwendung der Quantenmechanik und das Lösen der Schrödinger-Gleichung können die zulässigen Schwingungsenergien (Gl. 4) berechnet und die Schwingungsfrequenzen (Gl. 5) des Systems bestimmt werden [2, 3].

$$E_n = (n + \frac{1}{2})h\nu \quad (\text{Gl. 4})$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{mit} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{Gl. 5})$$

$\mu$  - reduzierte Masse [kg]

$m_1, m_2$  - Masse der angeregten Teilchen [kg]

$n$  - Schwingungsquantenzahl (0, 1, 2, ...)

$h$  - Planck'sches Wirkungsquantum ( $6.62618 \cdot 10^{-34}$  [Js])

$\nu$  - Frequenz der absorbierten (emittierten) Strahlung [Hz oder  $\text{s}^{-1}$ ]

$k$  - Kraftkonstante [ $\text{kg/s}^2$ ]

Die Potentialenergiekurve des harmonischen Oszillators hat somit eine Parabelform, die Energieniveaus sind äquidistant ( $\Delta E = E_{n+1} - E_n = h\nu_{\text{Osc}}$ ). Das unterste Energieniveau für  $n=0$  nennt man den Grundzustand, der endlich bleibt (Nullpunktsenergie) – das Molekül schwingt immer mit der Energie  $\frac{1}{2} h\nu$  ( $\Delta n = \pm 1$ ).

Bei realen Molekülen reicht das Modell des harmonischen Oszillators für die Beschreibung von Schwingungen nicht aus. Grund dafür ist einerseits die Abstoßung der schwingenden Atome bei zu starker Annäherung und andererseits die Dissoziation bei zu starker Dehnung. Der Potentialverlauf entspricht hier nicht mehr einer Parabel, sondern folgt der Gleichung für das Morse-Potential (Abb. 3, unten) [2]. Durch Lösen der Schrödinger-Gleichung ergibt sich für die erlaubten Energieniveaus:

$$E_n = h\nu(n + \frac{1}{2}) - h\nu\chi(n + \frac{1}{2})^2 \quad (\text{Gl. 6})$$

$\chi$  - Anharmonizitätskonstante

In Fall des anharmonischen Oszillators ist die Anzahl der Energieniveaus endlich – das letzte erreichbare Niveau wird als Dissoziationsgrenze bezeichnet (Abb. 3). Die Abstände zwischen den einzelnen Schwingungszuständen sind nicht mehr äquidistant, werden immer kleiner und auch Übergänge über zwei oder mehr Energieniveaus – Oberschwingungen ( $\Delta n = \pm 2, \pm 3$ ) sind erlaubt. Voraussetzung für die IR-Anregung ist, dass sich dabei das dynamische Dipolmoment der anzuregenden Schwingung ändert.

Ein N-atomiges Molekül besitzt  $3N$  Bewegungsfreiheitsgrade der Translation, Rotation und Schwingung. Davon entfallen drei auf die Translationsbewegung entlang der Raumachsen. Für ein nichtlineares Molekül entfallen drei weitere auf die Rotationsbewegungen bezüglich der Hauptträgheitsachsen. Bei linearen Molekülen fällt ein Freiheitsgrad weg, da das Träg-

heitsmoment entlang der Molekülachse null wird. Somit bleiben für die Schwingungsbewegungen eines N-atomigen, linearen Moleküls  $3N-5$  Freiheitsgrade übrig, für ein nicht-lineares Molekül  $3N-6$ . Diese Schwingungen werden meist in die zwei Hauptgruppen - die Valenz- ( $\nu$ ) und Deformationsschwingungen ( $\delta, \gamma, \tau, \omega, \rho$ ) - unterteilt (Abb. 4) [2]. Bei den Valenzschwingungen ändern sich die Bindungslängen, während sich bei Deformationsschwingungen – Bindungswinkel ändern. Aufgrund des Symmetrieverhaltens wird weiterhin zwischen symmetrischen (s), asymmetrischen (as) und entarteten (gleicher Energiegehalt) Schwingungen unterschieden.

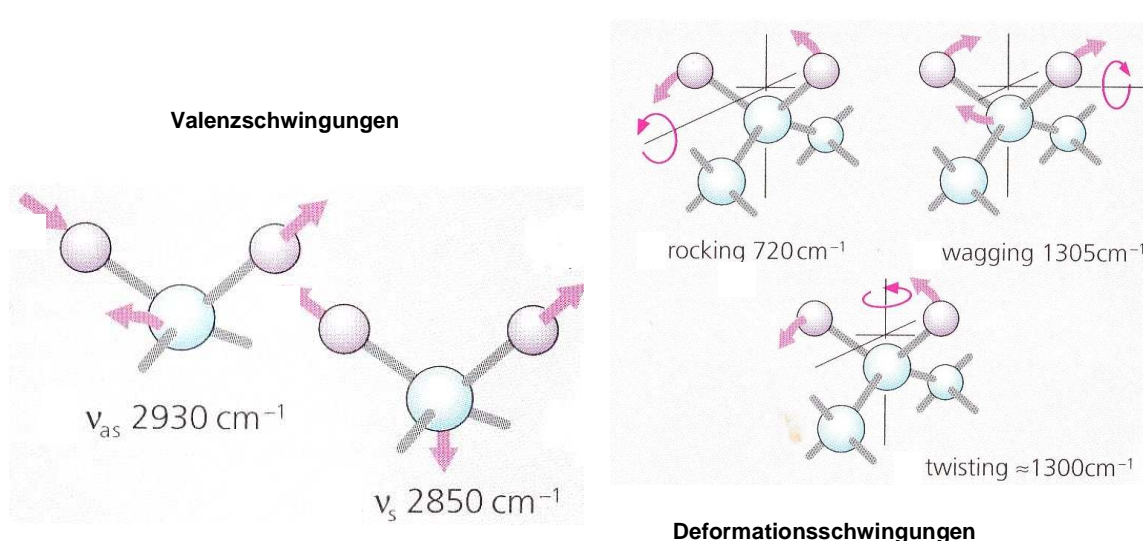


Abb. 4 Die Valenz- und Deformationsschwingungen der  $\text{CH}_2$ -Funktionalität und die Wellenzahlpositionen der entsprechenden Absorptionsbanden [3]

Zur Anregung von Valenzschwingungen sind größere Energiebeträge als zur Anregung von Deformationsschwingungen erforderlich. Damit gilt: oberhalb  $1500 \text{ cm}^{-1}$  treten vorwiegend Valenzschwingungen und bei kleineren Wellenzahlen insbesondere Deformationsschwingungen auf. Banden im Bereich von etwa  $1500 \text{ cm}^{-1} - 800 \text{ cm}^{-1}$  sind auf Gerüstschwingungen zurückzuführen: sie sind für das Gesamtmolekül charakteristisch (Fingerprint-Bereich). Der Energiebereich zur Anregung einer Valenzschwingung ist im Allgemeinen umso größer, je größer die Bindungsstärke zwischen den schwingenden Atomen und je kleiner die Masse der Atome ist.

Zahlreiche funktionelle Gruppen organischer Moleküle zeigen charakteristische, lokalisierte Grund- oder Oberschwingungen (Vielfache der Grundschwingungen), die für eine Identifizierung verwendet werden können. Aber auch Kombinationsbanden, die auf die Addition von Grundschwingungen zurückzuführen sind, können für analytische Zwecke verwendet werden.

## **2.2 Bitumen**

### **2.2.1 Allgemeines**

Während die ersten Überlieferungen über den Naturasphaltstraßenbau von etwa 650 v. Chr. datieren, sind die ältesten Anwendungen von bituminösen Baumaterialien (Bitumenmörtel) schon 3200 v. Chr. in Mesopotamien bekannt gewesen. Die Entstehung der primären Bitumenquelle – des Rohöles – ist auf den geologischen Tertiären Zeitraum vor etwa 65 Mio. Jahre zurückzuföhren. Die fossilen Ablagerungen wurden nicht nur auf der Erdoberfläche oder in tieferen Erdschichten, sondern auch an den Meeresoberflächen in Form des zahlreichen Planktons mit meist tonigem Sediment vermischt und unter Sauerstoff- und Bakterieneinfluss oxidiert [5].

Rohöle sind Mischungen aus einer großen Zahl individueller chemischer Verbindungen. Jedes Erdölvorkommen (Rohölprovenienz) ist eine einmalige Mischung, die in ihrer Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften keinem anderen Vorkommen genau gleicht. Diese Einmaligkeit gilt sogar für Rohöle, die unter gleichem Namen aus ein und demselben Ölfeld gefördert werden, sofern dieses Feld aus verschiedenen, nicht miteinander verbundenen individuellen Zonen oder Lagern besteht.

Neben Kohlenwasserstoffen enthalten die Erdöle je nach Provenienz unterschiedliche Mengen an Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff, meist in organischer Bindung, sowie Spuren weiterer Elemente, wie Vanadium, Nickel und Natrium. Die Grenzwerte der gebräuchlichsten Erdöle sind in der Tab. 2 zusammengefasst [7]:

Tab. 2. Elementare Zusammensetzung des Rohöles

Bestandteile des Erdöles	Elementanteil (Mittelwert) (% w/w)
Kohlenstoff	82,8
Wasserstoff	10,2
Schwefel	3,8
Stickstoff	0,7
Sauerstoff	0,7
Vanadium	254 ppm
Nickel	83 ppm

Vanadium und Nickel wirken bei der Erdölverarbeitung als Katalysatorgifte; für die Rohölprovenienzbestimmung aber sind sie wichtige Bestandteile. Je nach geologischer und geographischer Ausgangssituation kommt es zu starken Konzentrationsschwankungen. Rohöl aus Venezuela, Angola, Kalifornien und Iran kann bis zu 1400 µg/g Vanadium aufweisen. Rohöl aus Indonesien, Libyen und West-Afrika enthält praktisch kein Vanadium. Die Erdöle verschiedener Provenienzen unterscheiden sich hinsichtlich Qualität, spezifischem Gewicht, chemischer Zusammensetzung, Schwefelgehalt und Aussehen voneinander [6]. Ein Vergleich dieser Eigenschaften für verschiedene Rohöle ist in der Tabelle 3 aufgeführt.

Tab. 3 Vergleich charakteristischer Daten verschiedener Rohöle [6].

Provenienz	Dichte (g/cm <sup>3</sup> bei 15°C)	Gesamtschwefel (% w/w)	Normalparaffine
<i>Norwegen</i>	0,843	0,2	viel
<i>Iran</i>	0,86-0,87	1,4-1,7	mittel
<i>Russland</i>	0,863	1,3	mittel
<i>Venezuela</i>	0,954	2,4	wenig

Für die Bitumenproduktion sind besonders schwere, naphtenische Rohöle mit hohem Schwefel- und vor allem Asphaltengehalt und niedrigem Paraffingehalt geeignet, die eine hohe Ausbeute an Vakuumrückständen aufweisen.



### 2.2.2 Bitumenherstellung

Die Erdöle bestehen aus einem Gemisch zahlloser Kohlenwasserstoffverbindungen mit völlig verschiedenen Siedepunkten. Wenn man dieses Gemisch erhitzt, dann verdampfen zunächst die am leichtesten siedenden Anteile. Steigt die Temperatur der Restflüssigkeit weiter an, verdampfen die nächst schwerer siedenden Anteile und so fort. Lediglich die bei schonender Temperaturführung nicht verdampfenden, nichtflüchtigen Bestandteile bleiben zurück. Diesen Vorgang nennt man eine „fraktionierte Destillation“. Sie ist die Grundlage der Mineralölverarbeitung in den Raffinerien. Der Mengenanteil der nichtflüchtigen Bestandteile, vielfach als „Destillationsrückstand“ bezeichnet, ist von der Herkunft des Erdöls abhängig und kann bis zu zwei Drittel des Rohöls betragen.

Wichtig für die Bitumengewinnung ist, dass während des Destillationsvorgangs das Erdöl nicht zu hohen Temperaturen ausgesetzt ist, sondern das Einsatzgut schonend erhitzt wird. Die schonende Temperaturführung stellt sicher, dass der Destillationsrückstand thermisch nicht überbeansprucht wird und somit keine unerwünschten Nebenreaktionen stattfinden.

Die großtechnische Herstellung von Straßenbaubitumen in verschiedenen Sorten erfolgt in mehreren Stufen durch Steuerung der Destillation über Temperatur und Vakuum. In der ersten Stufe wird das Rohöl auf etwa 370°C erhitzt. Anschließend werden in einer Druckkolonne die leichteren Bestandteile von den schwerer siedenden getrennt. Letztere werden in der zweiten Stufe nochmals auf dieselbe Temperatur erhitzt und in eine unter vermindertem Druck stehende Kolonne geleitet, wo leichtere Bestandteile wieder getrennt werden. Hier handelt es sich bereits um Straßenbaubitumen (Abb. 5)

Industrielles Hartbitumen erhält man durch weiteres Abdestillieren hochsiedender Öle. Zur Herstellung von Oxidationsbitumen wird bei 230°C Luft in die Bitumenmischung geblasen. Dadurch lässt sich Bitumen mit besonderen, gewünschten Eigenschaften herstellen, die nicht nur durch die Rohölprovenienz bestimmt sind, z. B. verbesserte Kälteigenschaften, gezielte hohe Viskosität etc. Solche Oxidationsbitumen werden nicht für den Straßenbau eingesetzt, sondern werden als Dichtungs-, Isolierungs- oder Klebmassen verwendet [7].

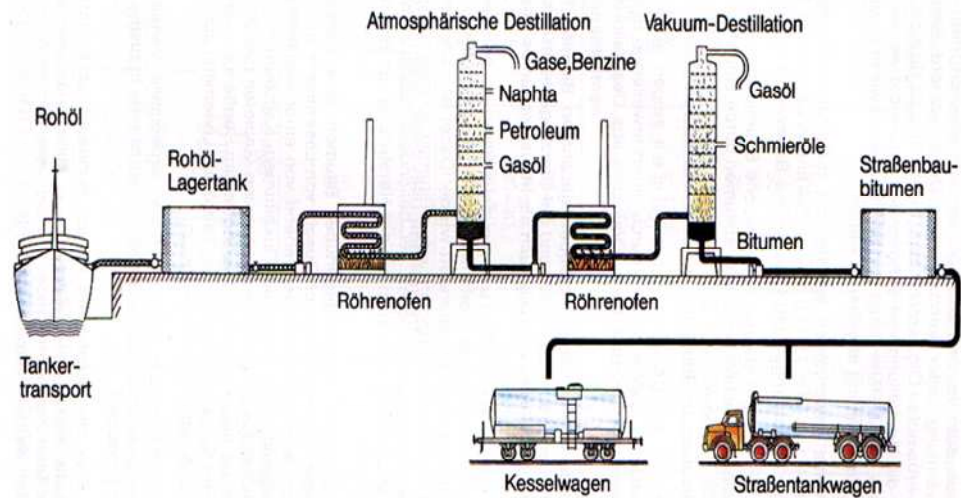


Abb. 5 Schema der Bitumenherstellung [7]

### 2.2.3 Zusammensetzung von Bitumen und Molekülmodelle

„Das Erdöl ist ein Kontinuum“, so S. Corra (EniTechnologie SVIL/IPM) in seinem Vortrag „Advances in Flow Assurance Technology“ bei der EniTechnologie Konferenz in San Donato Milanese (2006) [8], wo die Problematik des anspruchsvollen Fließverhaltens, der Stabilisierungs- und Lagerungsmöglichkeiten aufgrund physikalischer und chemischer Eigenschaften von Mineralölprodukten diskutiert wurden.

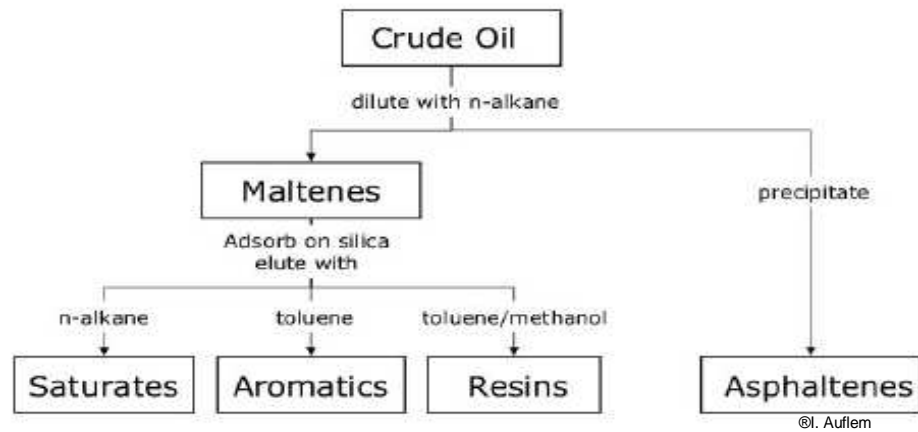
Es ist schon längst erforscht und bewiesen worden, dass die Verarbeitungstechnologie und die optimale Ausbeute der Erdölfraktionen von der Zusammensetzung des Rohstoffes abhängig sind. Aufgrund dessen, dass das Rohöl ein sehr komplexes und kompliziertes Gemisch aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen (KW) ist, das noch Spuren metallischer Elemente enthält (Tab. 2), ist es unmöglich oder doch extrem schwierig, jede einzelne Komponente zu identifizieren oder auch die genaue Zusammensetzung zu definieren, zumal die genaue Zusammensetzung, wie schon vorher geschildert wurde, nur eng begrenzte Gültigkeit besitzt. Seit einigen Jahren hat eine Forschergruppe an der Florida Universität (R. Rodgers und G. Klein et al.) zahlreiche Untersuchungen mit Hilfe der hochauflösenden ESI (**E**lectro**s**pray **I**onisation) FT-ICR MS (**F**ourier **T**ransform **I**on **C**yclotron **R**esonance **M**ass **S**pectroscopy) – einer mit dem

Nobel-Preis ausgezeichneten Methode (das Lösungsmittel wird unter Berücksichtigung des Überganges von aufgelösten Makromolekülen in die Dampfphase verdunstet) - durchgeführt und festgestellt, dass im Erdöl bis zu 20000 chemische Komponenten mit der elementaren Struktur ( $C_cH_hN_nO_oS_s$ ) nachgewiesen werden können [9]. Im Hinblick auf die Entschlüsselung des menschlichen Erbgutes – des Genoms - und den daraus folgenden erfolgreichen Humanuntersuchungen (engl. Genomics), formulieren A. G. Marshall und O. C. Mullin eine ähnliche Definition für die Petrochemie - „Petroleomics“ - unter dem Motto „Composition to properties“, die alle vorkommenden Komponenten des Rohöles, ihre Wechselwirkung und daraus entstehende Zusammenhänge, physikalische Eigenschaften und Reaktivität umfasst und einen neuen Blick auf die Forschung und die bis jetzt schwer definierbaren Phänomene der Mineralölanalyse verschaffen soll [9].

Den klassischen Untersuchungsmethoden zufolge, die sich auf das thermische und katalytische Verhalten beziehen, werden die Kohlenwasserstoffe des Rohöles folgendermaßen klassifiziert:

1. Paraffine – gesättigte KW (Alkane) mit linearen oder verzweigten Kohlenstoffketten
2. Naphthene – gesättigte Zykoalkane (mono- oder polyzyklisch) mit mehreren Seitenketten
3. Aromaten – mono- und polyzyklisch, mit angebundenen Naphthenen oder Alkyl-Seitenketten (alkyl- und zykoalkylsubstituierte) [10].

Um komplizierte Mischungen - Destillationsendprodukte des Feedstocks, wie Bitumen oder Schweröle - in seine Komponenten am einfachsten zu separieren, werden Löslichkeits- oder Adsorptions-/Desorptionstechniken eingesetzt. Die SARA Analyse (saturates, aromatics, resins, asphaltenes) ist eine von der ASTM (American Society for Testing and Materials) standardisierte Methode, die auf der Fällung (Abtrennung) des aromatischen Bitumenanteils in n-Alkane (Pentan, Heptan) und das weitere Lösen in Toluol basiert. In der Abb. 6 sind die Werte der Hauptkomponenten von Athabaska Bitumen (Canada) und das SARA Verfahren schematisch dargestellt [10].

**SARA Fraktionierung****Zusammensetzung von Athabaska Bitumen (Ca) nach SARA-Methode**

KW	Massenanteil (% w/w)
Gesättigte	16.9
Aromatische	39.7
Asphaltene	17.25
Harze	25.8

Abb. 6 Darstellung des SARA Verfahrens und Zusammensetzung des Athabaska Bitumens

In Deutschland ist eine adäquate DIN Methode (**D**eutsches **I**nstitut für **N**ormung) im Rahmen der EN (**E**uropäischen **N**ormen) 12606 (Teil 1 und 2) festgelegt: Asphaltene sind die Komponenten, die in einer Mischung von Erdöl mit der 30-fachen Menge an n-Heptan bei Temperaturen zwischen 18-28°C unlöslich sind. Das dabei erhaltene deasphaltierte Erdöl wird als Malten bezeichnet [11].

Gesättigte Kohlenwasserstoffe kommen in Bitumen in Form linearer, verzweigter und zyklischer Kohlenstoffketten vor, unter anderem als Diamantoide, die eine diamantähnliche Kristallstruktur besitzen (Abb. 7)

## DIAMANTOIDE

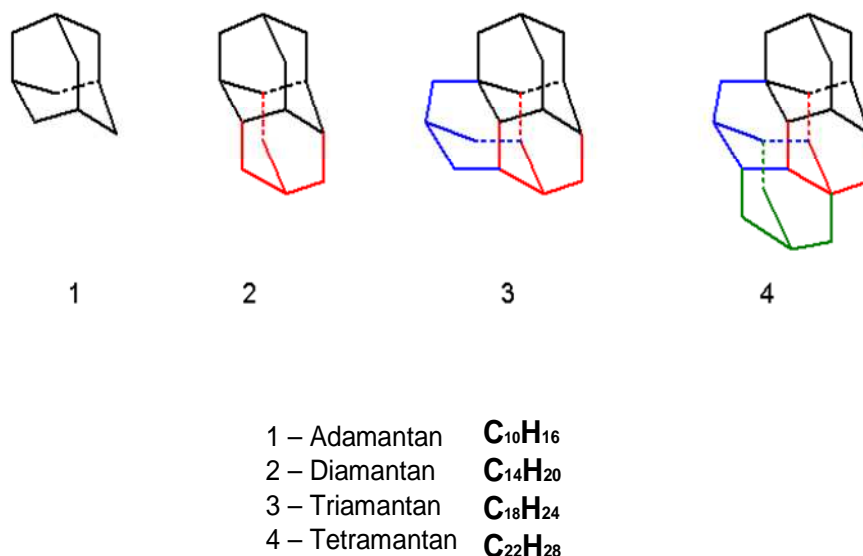


Abb. 7 Darstellung der Diamantoidstruktur

Aromatische Komponenten sind als Mono-, Di- und Polybenzene (polyaromatische Kohlenwasserstoffe, PAK) und Heteroaromaten in Bitumen vorhanden. Die organischen Heteroverbindungen sind überwiegend polarer Natur und können sich somit unter Erniedrigung der Grenzflächenspannung, an Grenzflächen anlagern. Man bezeichnet solche Verbindungen als grenzflächenaktiv. Polare Verbindungen haben grundlegende Bedeutung für die Bitumenstruktur und deren Benetzungs- und Hafteigenschaften gegenüber Mineralstoffen. Alle o. g. Komponenten werden nach der dispers-kolloidalen Bitumenstrukturtheorie Dispersionsmedien zugeordnet und können als Maltene bezeichnet werden. Harze und Asphaltene werden oft Asphaltics genannt.

Eine Studie über die präparative Separation der Maltene aus dem westsibirischen Rohöl mittels Flüssigkeitschromatographie und Elementaranalyse belegt, dass die Elution der Alkane aus der Maltenphase durch die Überlappung unterschiedlicher Eluenten, z. B. stark alkylsubstituierter Monoaromaten und langkettiger Paraffine erschwert ist [12]. Nach mehreren Optimierungsversuchen wurde die Zusammensetzung der Maltene in einem Destillations- und Oxidationsbitumen (DB und OB) folgendermaßen definiert (Tab. 4):

Tab. 4. Zusammensetzung der Maltenphase bei DB und OB

Bitumen	Paraffine (% w/w)	Monoaroma- ten (% w/w)	Diaromaten (% w/w)	Polyaromaten (% w/w)	Polare Aromaten (% w/w)	Polare Aromaten (Residuum) (% w/w)
DB	8.4	7.7	8.0	21.1	47.0	7.8
OB	12.9	9.1	6.5	20.9	42.2	8.4

Das große Interesse der Mineralölindustrie an analytischen Untersuchungen zur Struktur schwerer Rohölfraktionen beruht sowohl auf Qualitätsverbesserungsmöglichkeiten der Produktion als auch Problemlösungen bei Deponierungsschwierigkeiten, Transportstörungen durch Sedimentation und Flockulation in Pipelines oder Raffinationsprozessen. Ein bedeutender Hinderungsfaktor sind nichtmetallorganische Verbindungen, die Stickstoff (N), Schwefel (S) und Sauerstoff (O) enthalten und meistens nur in schwereren Rohölsorten vorkommen. NSO-Komponenten gelten bei den Rohölverarbeitungsprozessen als Katalysatorengift (Deaktivator), wirken lagerungsdestabilisierend und leisten einen großen Beitrag zur Umweltverschmutzung.

Bitumenfraktionen enthalten Schwefel-Komponenten in S-Brückenform (ca. bis 1% w/w) zwischen zwei Ringstrukturen, die mit Hilfe einer katalytischen Hydrierung (Co/Mb, 320°C-420°C) als H<sub>2</sub>S eliminiert werden kann [5]. Mit diesem Verfahren kann auch der Schwefel aus aromatischen Ringen, wie Tiophenen, Benzotiofenen oder Dibenzotiofenen entfernt werden, was allerdings aufgrund sterischer Hinderungen eingeschränkt verläuft [10].

Stickstoff ist in Mengen von 0,1% bis 0,9% in Bitumen (Rohöl) vorhanden. Diese N-Verbindungen sind nach ihrer Azidität in drei Gruppen unterteilt (Abb. 8, A, B, C):

- basisch: Pyridin und seine Derivate (A)
- neutral: alkylsubstituierte Indole und Acridine (B)
- acidisch: Indol-, Carbazol-, Amid-, Porphyrinverbindungen (in hohen Konzentrationen) (C)

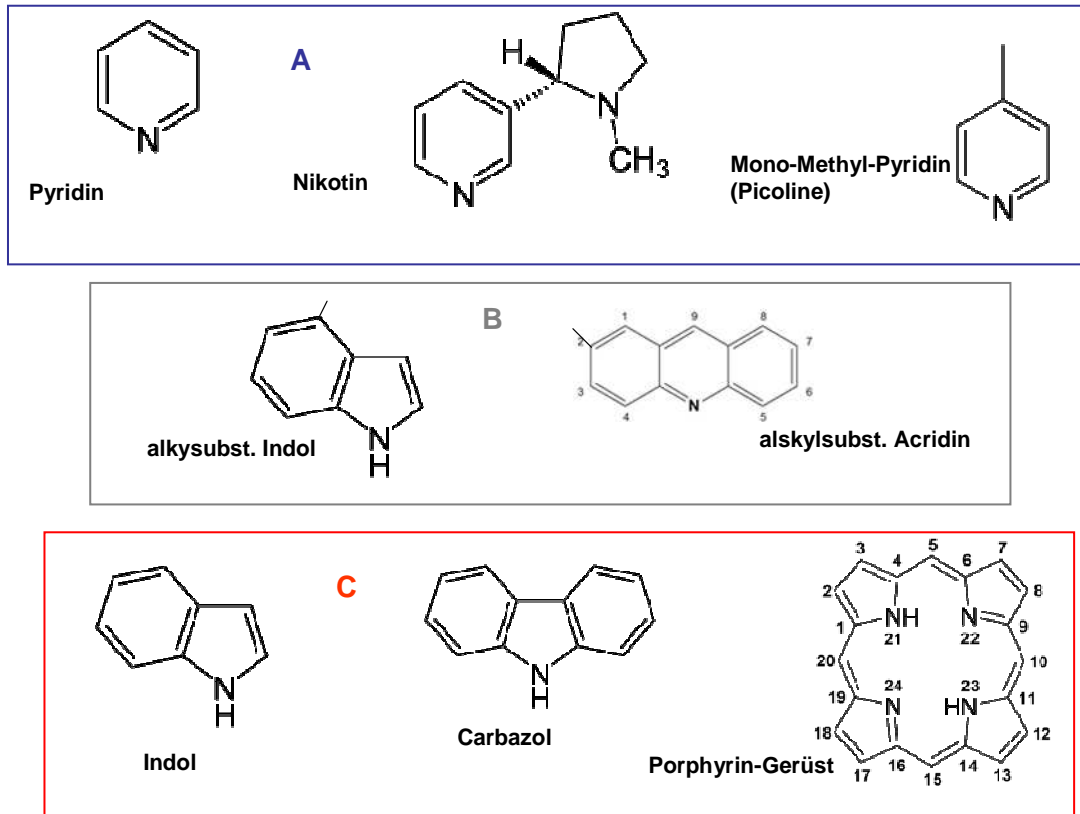


Abb. 8 Stickstoff –Verbindungen in Bitumen

Der Sauerstoffanteil in Bitumen ist in Form folgender organischen Funktionalitäten vorhanden:

- hydroxyl- -OH (Phenol)
- carboxyl- -COOH (Carbonsäuren), -COO- (Ester)
- carbonyl- -C=O (Ketone)
- zyklische und azyklische Ether -C-O-C-

Mit Hilfe der hochauflösenden ICR/MS (Ion Cyclotron Resonance Mass Spectroscopy) Technik wurden mehr als 3000 acide Verbindungen im Rohöl detektiert [10].

Die kohlenwasserstoffhaltigen Rohölkomponenten lassen sich in vier strukturbedingte Gruppen unterteilen: Paraffine, Aromaten, Harze und Asphaltene [10]. Die Asphaltene sind eine sehr wichtige Komponente des Rohölresiduums. Sie bestimmen wesentlich die rheologischen, kolloidalen und physikalischen Eigenschaften des Bitumens; sie können durch Phasenseparations- bzw. Flockulations- und Sedimentationsvorgänge die weiteren Bearbeitungsprozesse (Upgrading) sowie Transport und Lagerung in Pipelines und Tanks beeinflussen.

Die Information über die Mengen der wichtigsten Komponenten für die Lagerung und Verarbeitung eines Rohöles - Harze und Asphaltene - sind für die Industrie von essentieller Bedeu-

tung. In der Tab. 5 sind die Harz- und Asphaltmassenanteile (Grade) unterschiedlicher Rohölprovenienzen nach API (American Petroleum Institute) zusammengefasst [19].

Tab. 5 API-Grade (s. Gl. 8) für Harz- und Asphaltengehalt in Rohölen [19]

<b>Rohöl</b>	<b>°API</b>	<b>Harze (% w/w)</b>	<b>Asphaltene (% w/w)</b>	<b>Asph./Harz</b>
Canada, Athabasca	<b>8.3</b>	14.0	15.0	1.07
Venezuela, Boscan	<b>10.2</b>	29.4	17.2	0.58
Canada, Cold Lake	<b>10.2</b>	25.0	13.0	0.52
Mexico, Panucon	<b>11.7</b>	26.0	12.5	0.48
USA, MS, Baxterville	<b>16.0</b>	8.9	17.2	1.93
Russia, Kaluga	<b>16.7</b>	20.0	0.5	0.025
USA, TX, Hould	<b>19.7</b>	12.0	0.5	0.04
Brazil, Campos, Athabasca	<b>19.7</b>	21.55	2.8	0.13
USA, CA, Huntington Beach	<b>26.2</b>	19.0	4.0	0.21
Canada, Alberta	<b>29.0</b>	8.5	5.3	0.62
USA, LA, Brookhaven	<b>30.6</b>	4.6	1.65	0.36
Russia, Balachany	<b>31.7</b>	6.0	0.5	0.08



Russia, Bibi-Eibat	<b>32.1</b>	9.0	0.3	0.03
Russia, Dossor	<b>32.6</b>	2.5	0.0	0.00
Russia, Surachany	<b>35.0</b>	4.0	0.0	0.00
USA, TX, Mexia	<b>36.0</b>	5.0	1.3	0.26
Iraq, Kirkuk	<b>36.1</b>	15.5	1.3	0.08
Mexico, Tecoaminocan	<b>36.7</b>	8.8	1.5	0.17
Mexico, Isthmus	<b>37.8</b>	8.1	1.3	0.16
USA, OK, Ok. City	<b>38.0</b>	5.0	0.1	0.02
USA, OK, Tonkawa	<b>40.8</b>	2.5	0.2	0.08
France, Lagrave	<b>43.0</b>	7.5	4.0	0.53
USA, LA, Rodessa	<b>43.8</b>	3.5	0.0	0.00
USA, PA	<b>44.3</b>	1.5	0.0	0.00
Algeria, Hassi Messaoud	<b>45.0</b>	3.3	0.15	0.05
USA, OK, Davenport	<b>46.3</b>	1.3	0.	0 0.00

API-Grad, eine konventionelle Dichteeinheit, dient als eine Art von Qualitätsmaßstab und wird folgendermaßen definiert:

$$API - Grad = \frac{141,5}{\rho_{rel.}} - 131,5 \quad (Gl. 8)$$

$$\text{mit } \rho_{rel.} = \frac{\rho_{Rohöl}}{\rho_{H_2O}} \quad (60^\circ F = 15,5^\circ C)$$

Rohöle mit °API über 31,1 werden als „leicht“ bezeichnet, zwischen 22,3 und 31,1 °API als „mittel“ und unter 22,3 °API als „schwer“.

Große wissenschaftliche Debatten im Bereich der Bitumenforschung werden bezüglich der Größe, Masse und räumlichen Ausdehnung von hypothetischen Asphaltmolekülen geführt. Eine rasche Entwicklung der analytisch-technischen Möglichkeiten und die globale Problematik der naturbedingten Kraftstoffressourcen beflügelten die Forschung von Mineralölprodukten in den letzten Jahrzehnten. Der Asphaltanteil ist die meist untersuchte Fraktion des Destillationsresiduums, die bis jetzt aufgrund ihrer komplexen Natur noch nicht endgültig „entschlüsselt“ ist.

Die letzten Studien im diesem Bereich belegen, dass die erschwerte Problemlösung bei Bitumenanalytik weder von neuesten höchstauflösenden Charakterisierungstechniken noch vom Ehrgeiz der in diesem Gebiet führenden Forschungsgruppen abhängig ist, sondern von der komplizierten, stark „vernetzten“ und sensiblen Chemie der makromolekularen organischen Verbindungen geprägt wird.

Die Darstellung weiterer Informationen bezieht sich auf verschiedene Versuche mehrerer Studien mit unterschiedlichen analytischen Methoden, die die Molekülstruktur, die intramolekularen und intermolekularen Wechselwirkungen und die physikalischen Eigenschaften von Asphaltfraktionen definieren.

Im Allgemeinen sind Asphaltene große polynukleare aromatische Systeme aus 6 bis 20 Carbo- und Heterozyklen mit Alkyl-Seitenketten aus 4 bis 20 C-Atomen und geringfügigen Mengen an in Porphyringerüsten (Abb. 8) eingeschlossenen Metallkomponenten (V, Ni etc.) [14]. Intramolekulare Bindungen wie C=C (stärkste), C-C, C-O, C-N, und C-S sind hauptsächlich für die relative Stabilität des Asphaltmoleküls verantwortlich.

Es existieren mehrere Theorien über den Aufbau der Asphaltene. Aus den mit verschiedenen Analysetechniken ermittelten Molekülfragmenten und funktionellen Gruppen wurden einige hypothetische Strukturtypen der Asphaltene konstruiert:

- „archipelago“-Typ – kleinere aromatische Regionen werden durch lineare Kohlenwasserstoffketten vernetzt (Abb. 9, 1) [16]. Bei der Struktur werden aromatische oder naphthenische Segmente durch alkyllische oder tioetherische (R-S-R') Brücken verbunden [15]. Diese Struktur ermöglicht flexiblere sphärische Konfigurationen in Lösungen und bestimmt die regellose (spontane) Flockulation der Asphaltene.
- „continental“-Typ – anellierte Aromatenringe bilden den Moleküllern, der von alkyllischen oder terpenischen Nebenketten (Harzen) umgeben ist [8]. Eine pendanten Modifikation dieses Molekülaufbaus stellt einen aromatischen Block dar, der mit einem aliphatischen bei Crack-Prozessen zersetzbaren Teil ergänzt werden kann (Abb. 9, 2) [10]
- perikondensiertes Modell – es stellt eine große organische Molekülkonstruktion aus planaren polyaromatischen Ebenen, verkettet mit alkyllischen oder alkylthiolischen Segmenten dar (Abb.9, 1). Während der Selbstorganisation „wächst“ das Gebilde zum Teil auch fraktal bis auf Makromolekülgröße an. Solche polare „sheets“ stapeln sich aufeinander und durch H-Bindungen und  $\pi$ - $\pi$  - Wechselwirkung bilden sich größere lamellare oder stängelige Gebilde (Abb.9, 3) Diese Asphaltendarstellung ist mit einer Modellsimulation begründet, die auf synthetisierten selbstassamblierenden C<sub>6</sub>- und C<sub>9</sub>-hexasubstituierten Hexabenzocoronenen und ihren Derivaten basiert, wobei sie noch unter Konditionen der Rohölverarbeitung pyrolysiert werden [15].

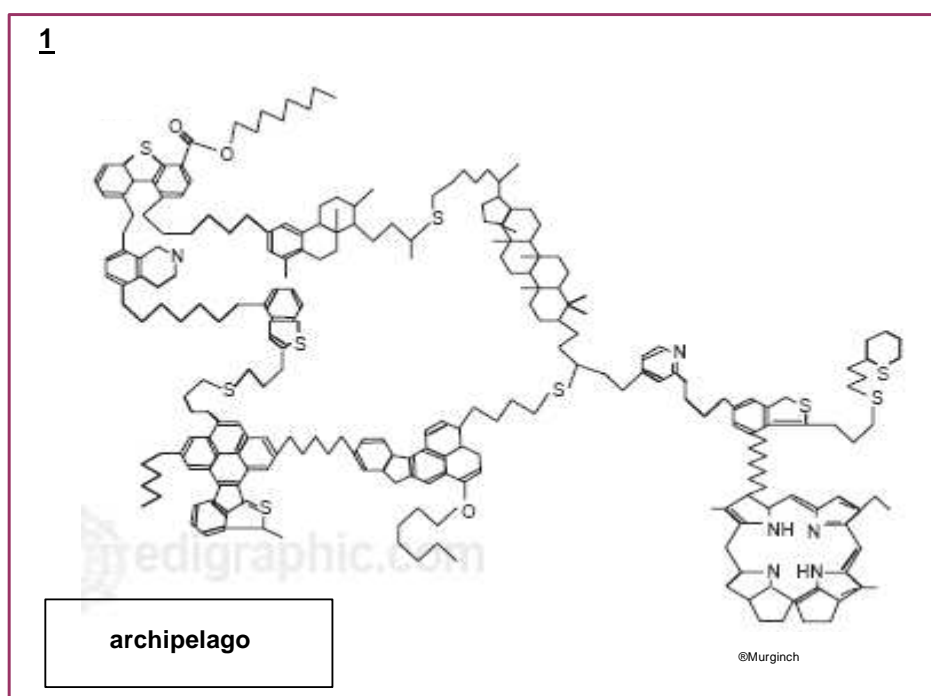


Abb. 9 Darstellung von hypothetischen Asphaltenstrukturen: „archipelago“ (1) [8]

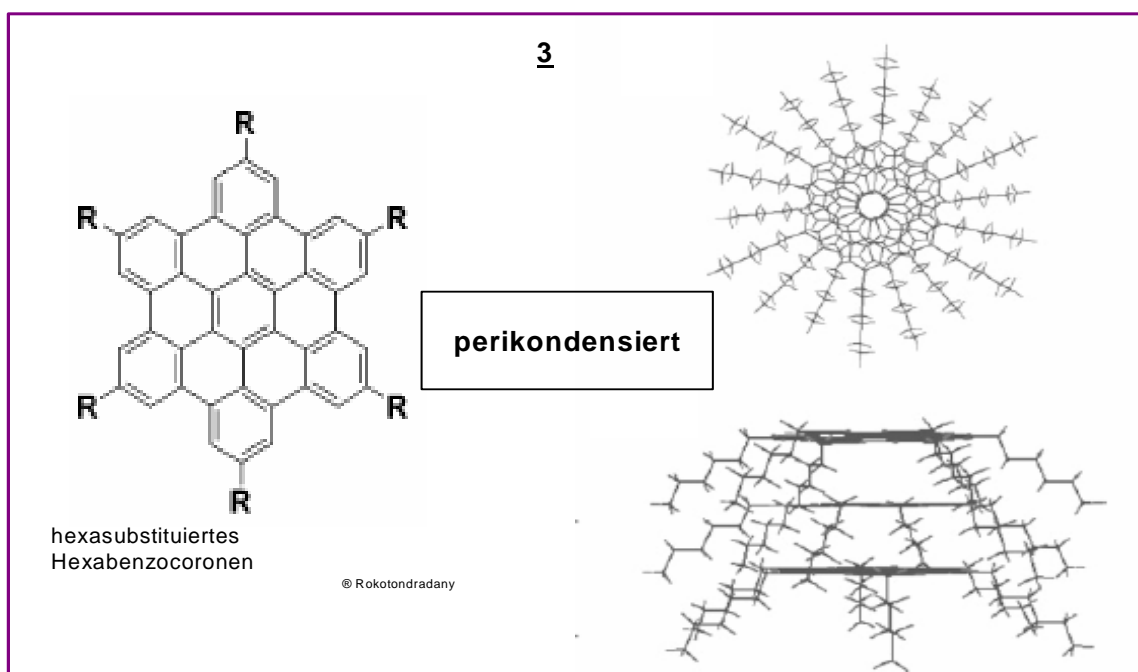
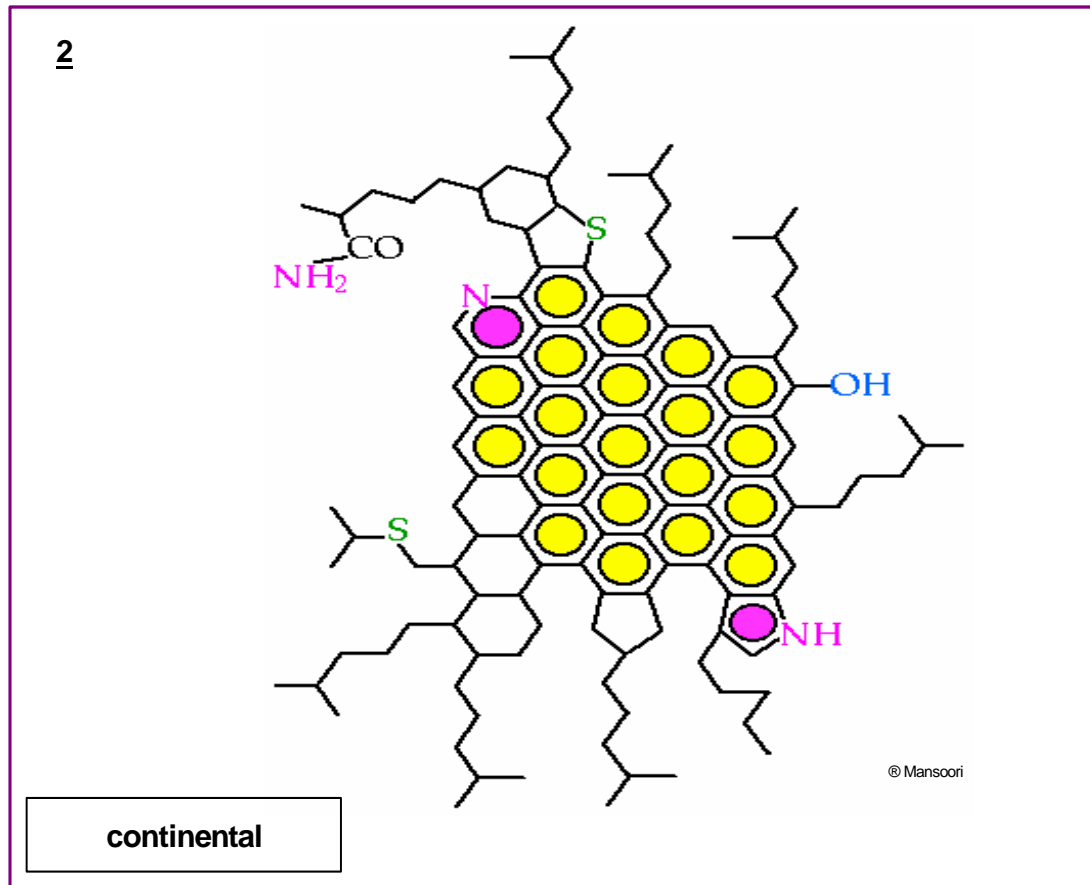


Abb. 9 (Fortsetzung) Darstellung von hypothetischen Asphaltstrukturen: „continental“ (2) und „perikondensiert“ (3) [15, 17]

Forschungsgruppen aus Japan und USA lieferten die möglicherweise ausführlichsten Ergebnisse über die primäre Struktur, Zusammensetzung und Größe der Asphaltene. Mittels py/GC/MS (pyrolysis Gas Chromatography/Mass Spectroscopy),  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  NMR (Nuclear Magnetic Resonance), GPC (Gel Permeation Chromatography), MALDI TOF MS (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation Time-of-Flight Mass Spectroscopy) und Anwendung der Oxidationsreaktion RICO (Ruthenium Ion Catalyzed Oxidation) wurden quantitative und qualitative Charakteristiken der Moleküleinheiten der Asphaltene definiert: Elementaranteil der C-, H-, N-, S- und O-Atome, Aromatizität (H/C), Zahl der kondensierten Aromaten/Naphtenringe, Anteile und Positionen der Alkylsubstituenten. Das Ruthenium (VIII) Oxidationsmittel zeichnet sich durch selektive Reaktivität an  $\text{sp}^2$ -hybridisierten C-Atomen aromatischer Strukturen aus. Infolge der Zerstörung der aromatischen Netzwerke und Freisetzung der qualitativ und quantitativ unterschiedlichen aromatischen Carbonsäuren, ist es möglich, die Größe und Struktur sowohl des paraffinischen als auch des aromatischen Anteiles einzuschätzen.

Die Rückverfolgung der Oxidationsprodukte – überwiegend verschiedene Carbonsäuren - in Kombination mit den anderen o. g. Analyseverfahren ermöglichte eine genaue Charakterisierung der Asphaltenkomponente im Rohöl:

- relativ große aromatische Cluster sind überwiegend mit kleinen aliphatischen Segmenten ( $< \text{C}_4$ ) substituiert und/oder mit einander verbunden
- innerhalb der Cluster sind große aliphatische Fragmente, zum Teil cyclischer Struktur vorhanden
- durch interne Querverbindungen werden mehr als zwei große Aromaten-Cluster zusammengehalten [13 a]

Die grundlegende Schlussfolgerung dieser Untersuchungen ist die Theorie über die makromolekularen, aus hunderten von organischen Moleküle bestehenden Asphalten-Cluster-Gebilde, deren Strukturen mit vier „durchschnittlichen“ hypothetischen Formeln gezeichnet (Abb. 10, a) und empirisch mit  $\text{C}_{490}\text{H}_{528}\text{N}_4\text{O}_5\text{S}_{15}$  dargestellt werden können [13 b].

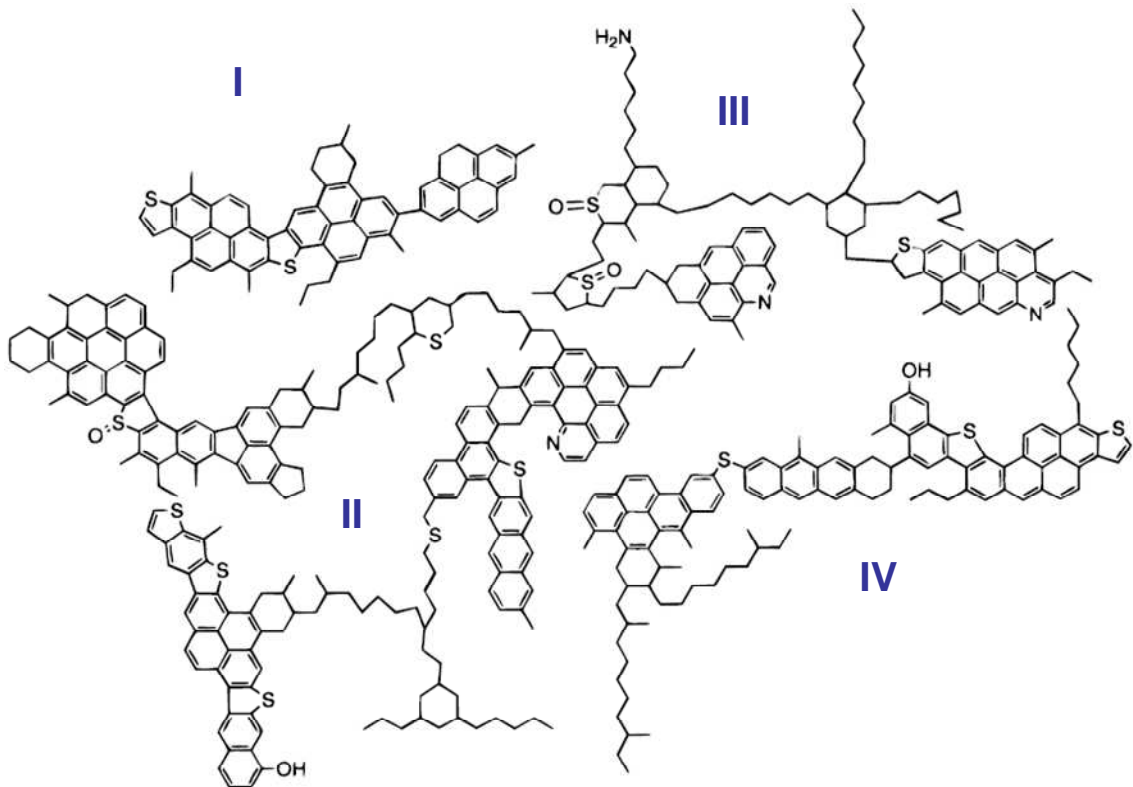


Abb. 10 (a) Hypothetische Asphaltenstrukturen [13 b]

Amerikanische Forscher haben mittels TRFD (Time-resolved Fluorescence Depolarisation) in Kombination mit verschiedenen spektroskopischen Detektionsmethoden die Zusammenhänge zwischen den Chromophoren – Systeme konjugierter Doppelbindungen - mit anregbaren Elektronen und der Zahl polykondensierter Aromaten in Asphaltenmolekülen entdeckt [17]. Die Fluoreszenzemission bestätigte, dass die Asphaltenmoleküleinheit nur 1 bis 2 Segmente der kondensierten Aromaten (fused rings) beinhaltet, die durchschnittlich aus 4 bis 10 aromatischen Ringen zusammengesetzt sind (Abb. 10, b).

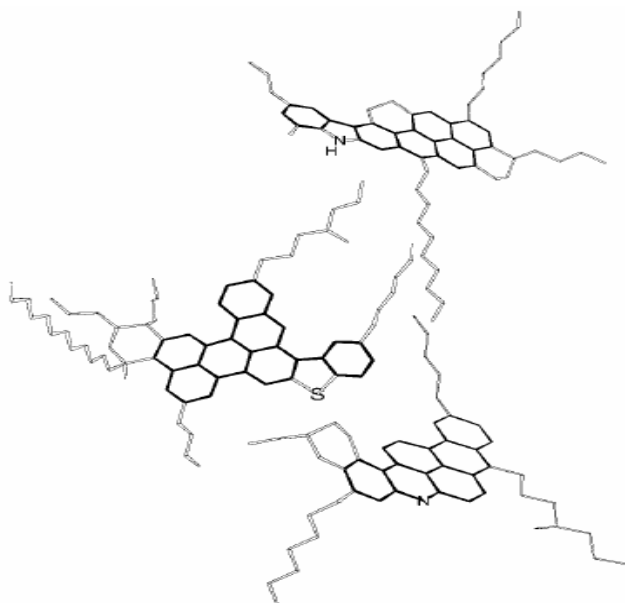


Abb. 10 (b) Molekülmodell anhand der Fluoreszenzuntersuchungen [17]

Diese Studie hat u. a. ebenfalls die aus Kohlenteer gewonnenen Asphaltene und Harze untersucht und festgestellt, dass die Teer-Asphaltene wesentlich kleiner sind als die des Rohöles. Bei den untersuchten Harzmolekülen dagegen wurden nur ein wenig kleinere Größenparameter ermittelt. Die Studie legt ebenfalls die Molekülmasse der Asphaltene fest – 500-1000 amu (durchschnittlich 750 amu) und verbindet diese Größenordnung mit einem streng korrelierenden, internen quantitativen Verhältnis zwischen der Größe konjugierter Aromatensystemen und Maßen der gesamten Asphaltene [17].

Die jüngste Veröffentlichung auf diesem Gebiet, die insgesamt elf unterschiedliche Untersuchungen zusammengefasst hat, setzt den letzten Akzent bei der mehr als 20 Jahren andauernden Diskussion über die Größe dieser Moleküle - die Molekülmasse von Asphaltene liegt etwa im Bereich von  $750 \pm 200$  Dalton (Da,  $1 \text{ amu} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ ) und ist monomodal verteilt [18].

#### 2.2.4 Mizellenbildung und Flockulation

Die Studien über die Makrostrukturen von Asphaltene basieren auf Untersuchungen des Mizellenaufbaus, des von unterschiedlichen Faktoren bedingten Verhaltens asphaltenischer Moleküle – der spontanen Selbstassoziation und die daraus entstehende Flockulation und Sedimentation.

Sowohl die Asphaltene als auch die Erdöl-Harze gehören zu den polydispersen, sphärischen, trennbaren, oleophilen Micellkolloiden. Der Begriff Mizelle stammt vom lateinischen Wort „mica“ (Klümpchen) und beschreibt ein durch Assoziation gebildetes Aggregat aus amphiphilen bzw. grenzflächenaktiven Molekülen. Dieser Vorgang der Selbstaggregation setzt nur ab einer bestimmten Konzentration, der sog. kritischen Mizellenbildungskonzentration (CMC) ein.

In den Mizellen der Asphaltene finden sich stark polare Stoffe, wie anorganische Salze. Eine klassische Darstellung der Grundstruktur von Asphaltmizellen ist in der Abb. 11 zu sehen [20]. In den Mizellen der Asphaltene und Erdölharze sind die polaren Gruppen nach innen und die unpolaren nach außen gerichtet. Das bedeutet, dass Bitumen-Mizellen gut von unpolaren Ölen solvatisiert werden können.

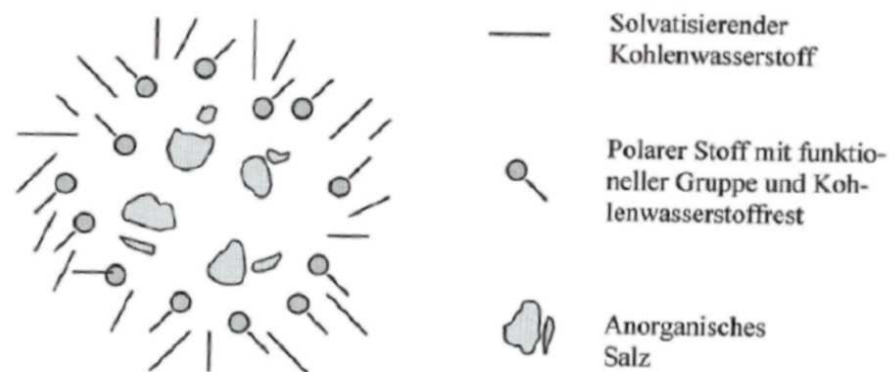


Abb. 11 Schematische Darstellung einer Asphaltmizelle [20]

Y. Maham et al. haben gefunden [16], dass schon bei Temperaturen von 260 K (-13°C) bis 500K (227°C), weit über die Reservoirbedingungen (von 20°C im Tank bis 80°C beim Einsatz in der Destillationskolonne), eine sehr komplexe und komplizierte Phasenbildung entsteht, die sich mindestens zweiphasig verhält. Ergebnisse der kalorimetrischen Messungen belegen, dass bei Temperaturerhöhung ein Teil der Asphaltene solvatisiert wird, den Glaspunkt erreicht und schmilzt; der andere Teil löst sich exotherm in der geschmolzenen Phase bei weiterer Temperatursteigerung auf. Unterschiedliche, temperaturabhängige Phasenübergänge sind von den in verschiedenen Substanzumgebungen (paraffinisches Lösungsmittel, primäres Rohöl oder reine Asphaltfraktion) vorkommenden thermodynamischen Prozessen der Supramoleküle abhängig und durch intramolekulare und intermolekulare Wechselwirkung bestimmt [16].



Die Studien über die Mizellenbildung haben ebenfalls bewiesen, dass die Form, Eigenschaften und daraus folgendes Verhalten der Teilchen bei der Flockulation tatsächlich lösemittelabhängig sind [21]. Die Löslichkeit bzw. Unlöslichkeit der Asphaltmoleküle, ihre sphärisch kolloidale Struktur oder mizellare Form hängen nicht nur von externen Faktoren ab, sondern auch von der Polarität des Lösemittels, vorhandenen Rohölkomponenten (Paraffine, Harze, Aromaten) und ihre Massenverteilung. Es ist bereits erforscht, dass die Mizellenpartikel nicht nur in einer polaren Umgebung (Aromaten, Toluol) koagulieren und sphärische Mizellen ( $\approx 5\text{nm}$ ) bilden können (Abb. 12, unten). Die im Rohöl gelösten Asphaltene kleinerer Größen formen durch vorhandene Paraffinmengen regellose Aggregate, die durch Wechselwirkung mit Harzen fraktale Kolloidpartikel entstehen lassen (Abb. 12, oben) [21].

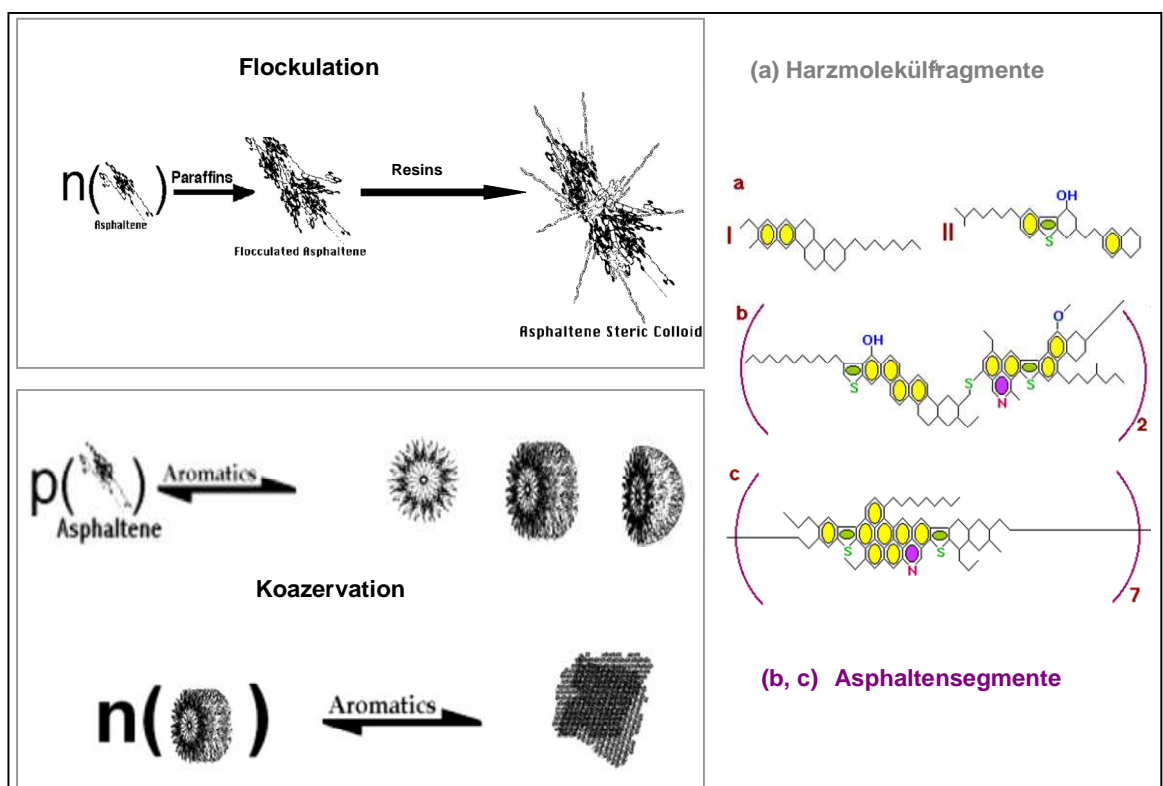


Abb. 12 Flockulation und Koazervation der Asphaltmizellen [21, 22, 23]

Ein anderes Phänomen – Koazervation (auch als eine Art von Phasenseparation durch Verkapselung bekannt [22] - wurde zur Erklärung der Entstehung von Asphaltclustern ( $> 25\text{nm}$ ) (Abb. 12) und der Vielfältigkeit der Mizellengebilde ( $\approx 25\text{nm}$ ) herangezogen.

Mit Hilfe viskosimetrischer Untersuchungsmethoden [21] wurde festgestellt, dass die steigende Konzentration von Asphaltenteilchen bzw. ihre Selbstassemblierung die Viskosität des Stoffes stark erhöht. Die Viskositätsmessungen der im polaren Lösemittel 1-Methylnaphthalin

gelösten Asphaltenkonzentrationen von 0-10 mg/g bei Temperaturen von 0°C bis 160°C haben bewiesen, dass die Bildung der Mizellen nicht monoton verläuft (Abb. 13).

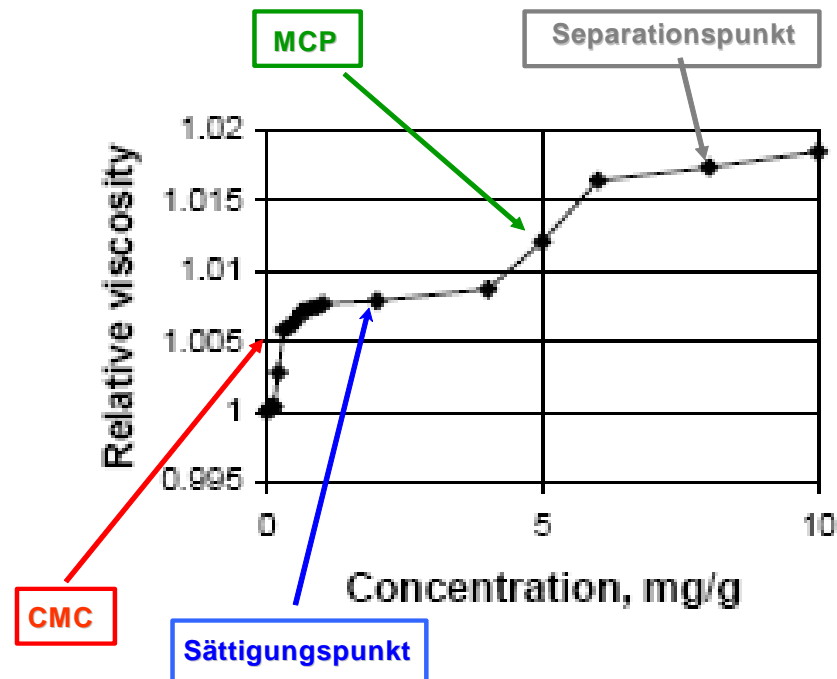


Abb. 13 Phasenbildungsdiagramm von Asphaltenaggregaten in einer polaren Lösung bei 90°C [21]

Am Beispiel des Experiments bei 90°C lässt sich der Verlauf von Viskositätsänderung vs. Asphaltenkonzentration verfolgen: die erste Steigung zeigt, dass die kritische Mizellenbildungskonzentration (CMC) erreicht wurde und die Mizellationsphase abgeschlossen ist (Sättigungspunkt). Bei der Konzentration von ca. 4 mg/g startet die Mizellenkoazervation (MCP) und später der Zerfall der gebildeten Cluster (Separation). Es wurde festgestellt, dass die Phasenbildung bei allen Temperaturen (0°C – 160°C) einen äquivalenten Verlauf aufweist, abgesehen davon, dass bei höheren Temperaturen alle Phasengrenzen näher zueinander liegen [22].

Einen sehr wichtigen wirtschaftlichen Aspekt in der Mineralölindustrie hat die Vorhersage der von der schweren Phase abhängigen Flockulations- und Sedimentationsvorgänge. Ermittlungen entsprechender irreversibler Depositionsmodelle haben gezeigt, dass die vorhersagbare Asphaltenanlagerung eine endliche Funktion von Temperatur und Druck ist und durch die Zugabe von n-Alkanen zum Teil behindert werden kann. Die zwischen frischfließendem („live“) Rohöl und länger deponierter („dead“) Tankölflockulation vorhandenen Differenzen der Komponentenzusammensetzung müssen bei der Modellierung der Anlagerungsvorhersage ebenfalls berücksichtigt werden [23].

Mit Hilfe der bisherigen wissenschaftlicher Untersuchungen lassen sich folgende Fakten über die Eigenschaften schwerer Fraktionen des Rohöles zusammenfassen:

- Grundsätzlich lässt sich ein Rohöl in vier Fraktionen separieren (s. SARA-Verfahren [10]):
  - gesättigte Verbindungen - höhere Paraffine und Diamantoide;
  - aromatische Fraktion - aromatische Kohlenwasserstoffe unterschiedlichen Kondensationsgrades, mit variablen Alkylsubstitutionen und Heteroatomen;
  - Harze - viskose, hochkondensierte aromatische Verbindungen mit einer höheren Zahl an Heteroatomen und bedeutendem Einfluss auf die Asphaltflockulation;
  - Asphaltene - hochviskose, amorph-feste Aggregate mit einer sehr komplexen aromatisch kondensierten Struktur.
- Asphaltene sind polydisperse Systeme bzw. Mischungen aus gelösten Asphaltmolekülen, Mizellen und Mizellenclustern.
- Die Stabilität und Sedimentation des Rohöles, bzw. die Selbstassemblierung der Asphaltene ist nicht nur naturbedingt sondern auch von vielen Faktoren abhängig: Temperatur, Polarität und Molmasse des Lösemittels (je höher die C-Zahl, desto mehr Asphaltene werden gelöst), Asphaltkonzentration, Konzentration der Harze - je höher die Harzkonzentration, desto weniger große Asphalt-Asphalt-Cluster werden gebildet. Das Phänomen der Mitfällung kleinerer Gemischkomponenten (Harze, kleinere Asphaltmoleküle) beeinflusst die Größe und Art der Fällungsprodukte ebenfalls.
- Sedimentation und Lagerungsbedingungen sind von Asphalt- und Harzgehalt abhängig – oft ist der Quotient zwischen diesen Komponenten wichtiger als der Asphaltengehalt. Die Zugabe von Harzen/n-Alkanen oder hocharomatischen Zusatzkomponenten (z. B. Phenanthrenen) kann die Sedimentationsvorgänge reduzieren oder ihnen zum Teil vorbeugen [10].
- Harze gelten als Asphaltstabilisatoren bei Fällungsprozessen. Harzmoleküle enthalten hochpolare Endgruppen an ihren langen paraffinischen Ketten. Die entgegenwirkenden Anziehungskräfte (Wasserstoffbindung, Dipol-Dipol Wechselwirkung) halten das Asphaltengebilde in der Form eines Supramoleküls. Der paraffinische Anteil des Harzes ermöglicht den Asphaltclustern die Bildung einer unpolaren Oberfläche in der Rohölmischung.
- Die Viskosität des Rohöles steht in einem direkten Zusammenhang mit der Konzentrationserhöhung der Asphaltene und dementsprechend der Bildung großer Cluster. Bei

niedrigen Asphaltenkonzentrationen werden kleinere, temperaturabhängige dissoziationsfähige Aggregate gebildet.

- Die Rohölstabilität kann als Zustand eines harmonischen Phasengleichgewichtes zwischen paraffinischen, aromatischen Asphalten- und Harzkomponenten bezeichnet werden, das die Existenz der faszinierenden Molekülgebilde ermöglicht (Abb. 14).

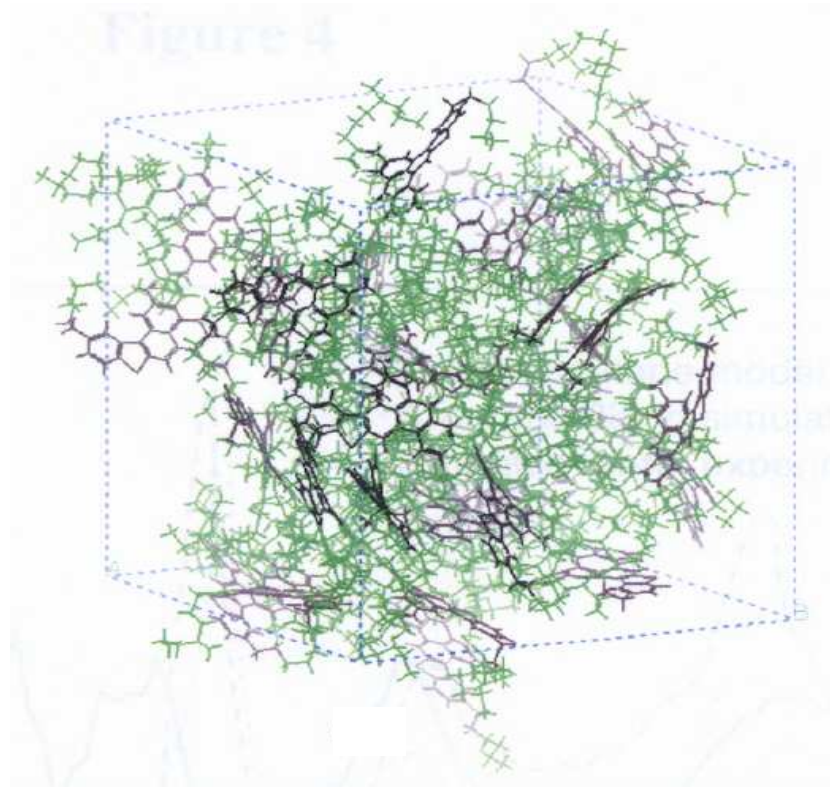


Abb. 14 Visionäres Modell eines Asphaltenmoleküls nach O. C. Mullins [18]

#### 2.2.5 Einfluss der Additive auf Bitumeneigenschaften

Bitumen sind thermoviskose Stoffe. Das bedeutet, dass sie plastisch verformbar sind und diese Verformbarkeit von der Temperatur abhängt. Kühlt man Bitumen ab, werden sie zunehmend härter und allmählich spröde. Andererseits durchlaufen sie beim Erwärmen stufenlos alle Zustände von fest über zähflüssig bis hin zu dünnflüssig. Bei Bitumen tritt anstelle des Schmelzpunktes ein mehr oder weniger breiter Temperaturbereich, in dem ein langsames Erweichen stattfindet. Diesen Bereich nennt man „Plastizitätsspanne“ des Bitumens. Er wird üblicherweise durch die Spanne zwischen Erweichungspunkt Ring und Kugel (Verhalten bei sommerlichen Temperaturen) und Brechpunkt nach Fraaß (Verhalten bei winterlichen Tempe-

raturen) oder durch den sogenannten Penetrationsindex (PI) oder die Temperatursuszeptibilität charakterisiert, die ebenfalls eine Kenngröße für die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur ist [7, 45].

Entscheidende Kriterien für die Applikationen für Bitumen sind die Eigenschaften Adhäsion, Kohäsion, Temperatur- und Verformungsbeständigkeit sowie rheologisches Verhalten.

Kohäsion (Zusammenhangskräfte zwischen den Molekülen innerhalb eines Stoffes) wird durch intramolekulare und intermolekulare Bindungen geprägt. Die davon abhängige innere Festigkeit wird von größeren Kohäsionskräften vergrößert. Eine andere Bindungskraft – Adhäsion charakterisiert den Grenzflächenzustand und ist ebenfalls bei der Bitumenanwendung von großer Bedeutung: sie bestimmt die Haftung des Bindemittels an Mineralien. In der Praxis der Asphaltherstellung und Nutzung liegen zwei Phasen der Haftung vor:

1. Mischvorgang: das heiße Bindemittel benetzt und umhüllt das heiße und trockene Gestein
2. Nutzungszeit: Bitumen verklebt die Mineralstoffe und schützt die Gesteine vor dem Kontakt mit Wasser.

In verschiedenen Untersuchungen wurde nachgewiesen, dass das Haftverhalten sehr stark von dem eingesetzten Polymeradditiv bei der Bitumenherstellung abhängig ist. Durch die Zugabe von Polymeren zum Bitumen wird allgemein eine Haftverbesserung erreicht [6].

Polymermodifizierte Bitumen (PmB) sind nach DIN EN 12597 Bitumen, deren rheologische Eigenschaften bei der Herstellung durch Verwendung von einem oder mehreren organischen Polymeren modifiziert worden sind. Für die Modifizierung der Bitumina werden hauptsächlich langkettige Kunststoffe verwendet. Für spezielle Anwendungen können andere naturbezogene oder synthetisch hergestellte Additive eingesetzt werden (Tab. 6) [24].

Tab. 6 Additivgruppen für Bitumenmodifizierung

Typ	Beispiel
<u>Elastomere</u>	Styrol-Butadien-Styrol (SBS) Styrol-Isopren-Styrol (SIS) Polybutadien (PB) Polyisopren (PI)
<u>Plastomere</u>	Ethylen-Vinyl-Acetat (EVA) Polyethylen (PE) Polypropylen (PP) Polyvinylchlorid (PVC) Polystyren (PS)
Duroplaste	Epoxide, Polyurethane (PU)
Chemische Modifikatoren	Metallorganische Additive, Schwefel, Lignin
Faserstoffe	Cellulose, Al-Mg-Silikate, Glasfaser, Polyester
Adhäsionsmittel	Amine, Amide
Antioxidanten	Amine, Phenole

Durch die Zugabe der geeigneten Polymeren, meistens Elastomere und Plastomere (Thermoplaste, s. Tab. 6), wird erreicht, dass die Plastizitätsspanne sowohl in Richtung tieferer als auch höherer Temperaturen erweitert wird. Die Polymere werden mit Schermischern im Basisbitumen eingearbeitet, bis sich eine homogene Einheit bildet, die sich weder bei Transport noch bei Lagerung oder Verarbeitung trennt.

Die bei dieser Arbeit verwendeten Bitumenadditive - Paraffinwachse - gehören überwiegend zu den Plastomeren. Bei der Standardmodifizierung der Bitumina für den Straßenbau werden Paraffinadditive üblicherweise in Mengen von 2 % - 3 %, manchmal bis zu 6% eingesetzt.

Paraffine können im Bitumen in unterschiedlicher Form vorliegen: als grobkristalline Makroparaffine (geradkettige n-Paraffine mit geringem Anteil an Iso- und Cycloparaffinen (Tafelparaffine)), feinkristalline Mikroparaffine (Iso- und Cycloparaffine mit langen Seitenketten und geringeren Mengen an n-Paraffinen) und als teilkristalline/amorphe Paraffine (u. a. halbfeste, überwiegend aus n-Paraffinen (90%) und Iso-/Cycloparaffinen (10%) bestehende Gatschparaf-

fine) jeweils in unterschiedlichen Anteilen [25]. Neben den positiv geänderten Bitumeneigenschaften (erhöhter Penetrationswert und Plastizitätsspanne), können die zugesetzten Paraffine auch unerwünschte Einflüsse haben, die auf ihre Kristallinität, Mischbarkeit mit Bitumen und den Paraffingehalt des Bitumens zurückzuführen sind. Die Kristallinität des Paraffins (Zweiphasigkeit des Systems) im Bitumen beeinflusst seine Anwendungseigenschaften stark. Besitzt das Bitumen einen hohen Anteil an öligen Iso- und Cycloparaffinen, so kann nur ein kleiner Prozentsatz an n-Paraffin gelöst werden. Um die Wirkung der Paraffinadditive besser verstehen zu können, soll nicht nur die kolloidale Bitumenstruktur (Abb. 15), sondern auch das naturbedingte Paraffin/Asphalten-Verhältnis und seine Verträglichkeit mit dem Paraffinadditiv in Betracht gezogen werden. So führt z. B. die Zugabe des Paraffinadditives der Fa. Sasol Wax „Sasobit“, eines Gemisches langkettiger KW der Fischer-Tropsch Synthese (40 – 115 C-Atome), in einer Konzentration von 3 % w/w zu einer erheblichen Erhöhung des Erweichungspunktes und einer Aufweitung der Plastizitätsspanne des Referenzbitumens. Der Schmelzpunkt der Fa. Sasol Wachse liegt bei ca. 110°C, d. h. dass oberhalb dieser Temperatur die Viskosität des wachsmodifizierten Bitumens reduziert wird und unterhalb des Schmelzpunktes ein deutlicher Viskositätsanstieg zu bezeichnen ist. Das bedeutet in der Praxis, dass sich der Asphalt in der Verarbeitungsphase wesentlich einfacher zu verlegen ist und im Gebrauchstemperaturbereich (Umgebungstemperaturen im Sommer und im Winter) wesentlich steifer ist [26]. Auf diesem Wege können Emissionen und Energieverbrauch gesenkt werden und gleichzeitig durch die höhere Steifigkeit des Asphaltes bei den Straßennutzungstemperaturen die Anwendungseigenschaften verbessert werden (z. B. Resistenz gegen Verformung). Gleiches gilt für die nachstehend aufgeführten Paraffintypen.

Der Einfluss der Paraffine auf die Bitumeneigenschaften kann nicht ohne Berücksichtigung kolloid-chemischer Aspekte erklärt werden. Ein Bitumen soll einen möglichst breiten Temperaturbereich mit einem viskoelastischen Verhalten haben, das kolloidchemisch mit einem „Sol-Gel-Übergang“ (Abb. 15) verbunden ist [32]. Der Ausgangsstoff Rohöl ist fast immer ein Sol. Sowohl Asphaltene als auch Harze bilden sphärische, niederviskose kolloidale Sole. Zur Gelbildung gibt es grundsätzlich zwei Wege: Konzentration des Mediums durch Destillation oder die Neubildung der Asphaltene durch Oxidation (Blasen).

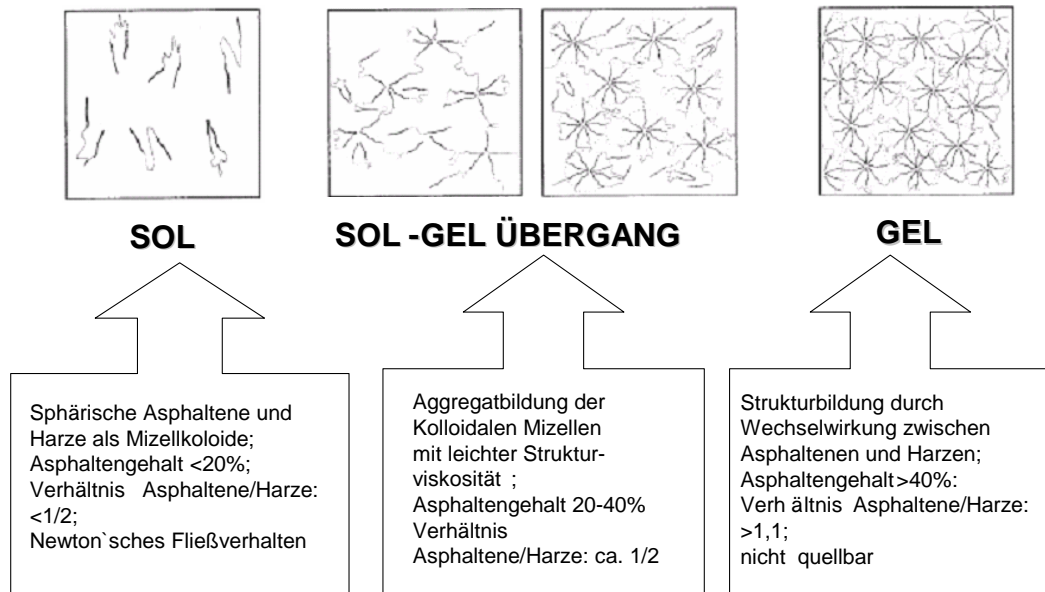


Abb. 15 Sol-Gel Strukturen von Bitumen

Im Tieftemperaturbereich wird die Gelbildung verstärkt: neben den sich ausdehnenden Mizellen liegen in reinem Bitumen auch Paraffinkristalle vor. Nimmt der Paraffingehalt zu, bilden sich übergeordnete kristalline Strukturen aus und die Riss- und Bruchbildungsneigung bei tieferen Temperaturen wird erhöht. In diesem Fall können die zugesetzten Iso- oder Cycloparaffinadditive als Kristallisationshemmer wirken und somit die Bitumenanwendung erheblich ausweiten. Im Gebrauchstemperaturbereich wird das Paraffin mit steigender Temperatur in Abhängigkeit von der Menge Bitumen gelöst. Nun liegt eine homogene Lösung vor und mit weiter steigenden Temperaturen wird das Bitumen „verdünnt“. Der Abstand zwischen den Micellen wächst, die Kohäsion sinkt sichtbar, wobei der Erweichungspunkt und die Viskosität abnehmen.

Licocene<sup>®</sup> heißen die neuen, mit Hilfe von Metallocen-Katalysatoren hergestellten Hochleistungspolymere (High Performance Polymere), deren Eigenschaftsprofil gezielt optimiert werden kann [27]. Bei Metallocen-Katalysatoren handelt es sich um sandwichartige Strukturen aus zwei Kohlenwasserstoffringen (Cyclopentadienyl-, Idenyl- oder Fluoronylringe, s. Abb. 16, oben) mit einem dazwischen liegenden Metallatom (meist Ti oder Zr) die über eine Brücke verbunden sind. Die Struktur dieser Metallocen-Katalysatoren lässt sich nach dem Baukastenprinzip verändern und erlaubt so die Synthese immer neuer Wachse (Abb. 16).



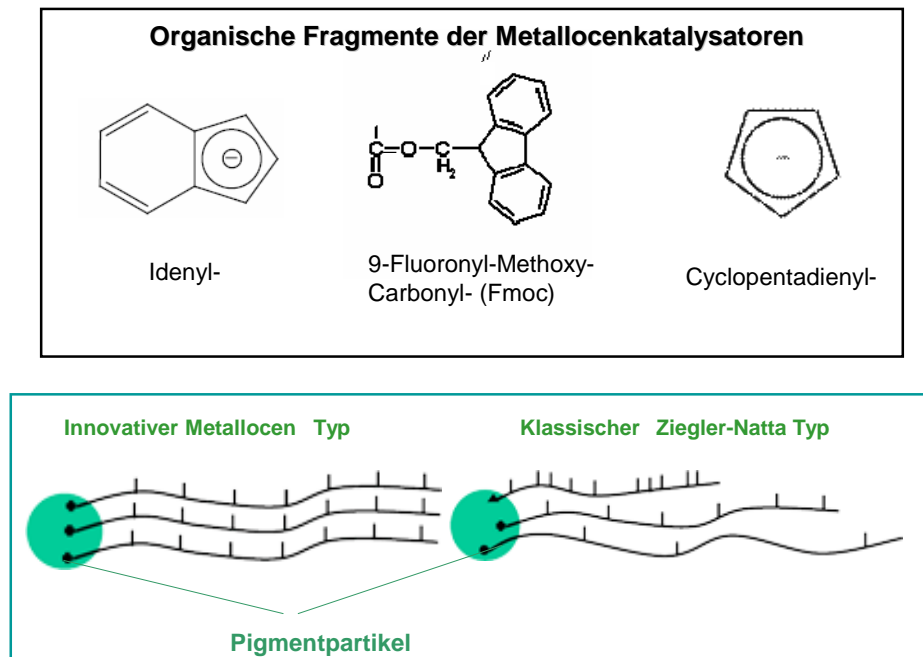


Abb. 16 Darstellung organischer Anteile von Metallocen-Katalysatoren und Vergleich klassischer und Metallocen-katalysierter Polymertypen [27]

Mit Hilfe solcher „Designer-Wachse“ lassen sich die Eigenschaften der Referenzbitumen, wie Adhäsion, Kohäsion, Plastizitätsspanne, Ermüdungsresistenz etc. optimieren.

Die von der Fa. Romonta<sup>®</sup> hergestellten Wachse (Asphaltn A, Asphaltn B, Montanwachs) bestehen meistens aus fossilem Pflanzenwachs und werden aus einer besonders wachsreichen Braunkohle (Amsdorf) gewonnen. Sie verringern die Viskosität bei üblichen Einbautemperaturen, erweitern die Plastizitätsspanne und werden in der Guss- und Walzasphaltverarbeitung eingesetzt [28].

Die wichtigsten Prüfungen zur Beurteilung und Klassifizierung von Straßenbaubitumen sind Nadelpenetration, Erweichungspunkt nach Ring und Kugel und Brechpunkt nach Fraaß.

#### Nadelpenetration (DIN EN 1426)

Die Nadelpenetration ist ein Maß für die Härte des Bitumens. Sie wird bestimmt durch den Weg, den eine mit 100 g belastete Nadel bei 25 °C in 5 s in das prüfende Bitumen eindringt (Abb. 17). Die Penetrationswerte liegen bei den verschiedenen Bitumensorten zwischen 1 und 300 (0,1 mm)[11].

Der Messwert in 0,1 mm (sortenspezifischer Penetrationswert entsprechend EN 12591) ist die Grundlage für die Klassifizierung der im Straßenbau verwendeten Bitumensorten (vom weichen „Bitumen 160-220“ bis zum harten „Bitumen 20-30“) [6].

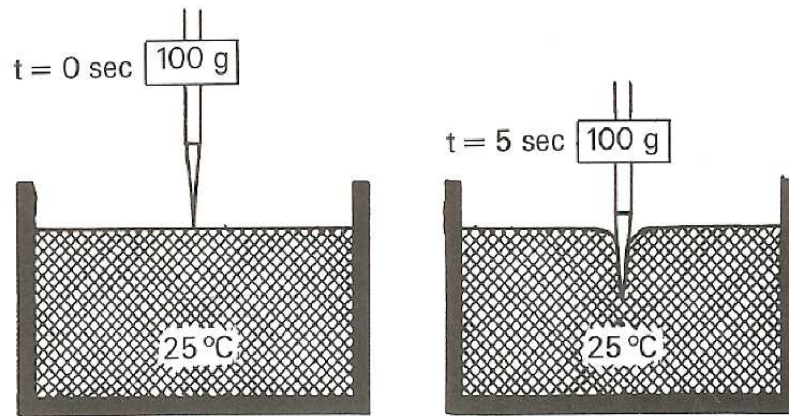


Abb. 17. Nadelpenetration (DIN EN 1426)

Die Anforderungen DIN EN 12591 umfassen sieben Normenbitumen. In der Tab. 7 sind vier davon mit ihren wichtigsten kennzeichnenden Eigenschaften angeführt.

Tab. 7. Bitumenklassifizierung nach Penetrationswerten, Erweichungspunkt und Brechpunkt

EIGENSCHAFTEN	MESS-EINHEIT	BITUMEN 160-220	BITUMEN 70-100	BITUMEN 50-70	BITUMEN 20-30
Penetration	0,1 mm	160-220	70-100	50-70	20-30
Erweichungspunkt	°C	35-43	43-51	46-54	55-63
Brechpunkt (höchstens)	°C	-15	-10	-8	-2

#### Erweichungspunkt Ring und Kugel (DIN EN 1427)

Da der Übergang vom festen in den flüssigen Zustand bei Bitumen gleitend ist, lässt sich kein Schmelzpunkt, sondern nur ein definierter Erweichungspunkt bestimmen. Zu der DIN EN 1427 sind Messgeräte und Procedere der Bestimmung des Erweichungspunktes beschrieben. So wird eine in einen Messring eingefüllte Bitumenschicht unter dem Gewicht einer aufgelegten Stahlkugel gleichmäßig erwärmt und erfährt durch das Gewicht der Kugel eine Verformung (Abb. 18). Der Erweichungspunkt Ring und Kugel ist die Temperatur, bei der der

verformte Probekörper um eine definierte Strecke durchgesunken ist. Je härter (höher viskos) das Bitumen ist, desto höher liegt sein Erweichungspunkt. Dieses Prüfverfahren ist für Straßenbaubitumen anwendbar, deren Erweichungspunkte Ring und Kugel zwischen 25 und 160°C liegen [7].

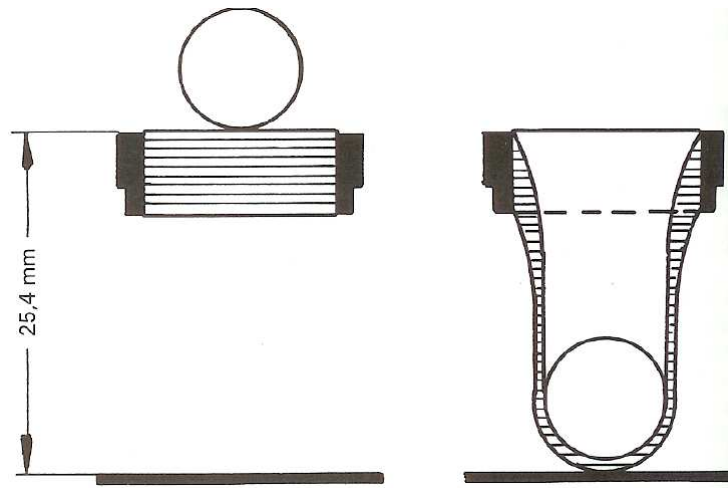


Abb. 18. Bestimmung des Erweichungspunktes nach Ring und Kugel (EN 1427)

#### Brechpunkt nach Fraaß (DIN EN 12593)

Das Verhalten von Bitumen in der Kälte lässt sich anhand des Brechpunktes beurteilen, der den Übergang vom zähplastischen in den starren Zustand kennzeichnet. Eine auf ein Blechplättchen aufgetragene Bitumenschicht wird dabei um 1 °C je Minute abgekühlt und nach jeweils 1 Minute definiert durchgebogen (Abb.19). Der Brechpunkt nach Fraaß ist die Temperatur in °C, bei der unter festgelegten Versuchsbedingungen die Bitumenschicht beim Biegen bricht oder Risse bekommt [24].

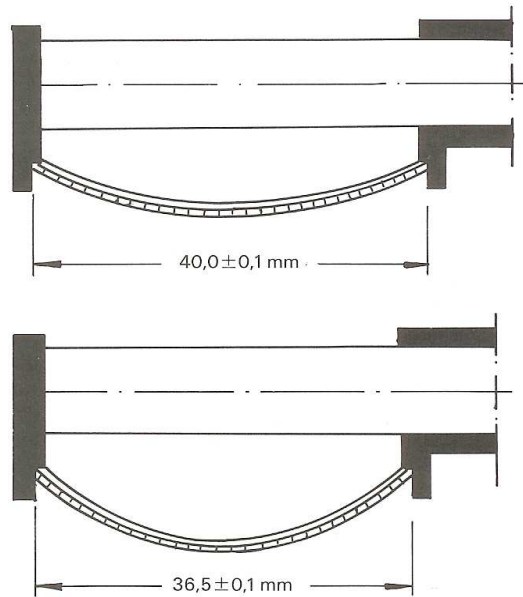


Abb. 19. Bestimmung des Brechpunktes nach Fraaß (DIN EN 12593)

### 2.3 Multivariate Datenanalyse

Multivariate Methoden sind seit vielen Jahren ein wichtiges Hilfsmittel bei der Analyse großer Datenmengen. Durch den Einsatz der Spektroskopie in der chemischen Analytik haben Auswertemethoden, die große Datenmengen erfassen, wesentlich an Bedeutung gewonnen und werden sowohl in der Forschung als auch für die industrielle Qualitätssicherung und Prozessanalytik angewendet.

Mit Hilfe multivariater Verfahren erzielt man eine erhebliche Datenreduktion, trennt relevante Informationen vom Rauschen, erstellt Klassifizierungsmodelle nach signifikanten Variablen und trifft Vorhersagen über unbekannte Proben.

Die wichtigsten mathematischen Modelle – PLS-Regression (Partial Least Squares Regression) und PCA (Principal Component Analysis) inklusive SIMCA (Soft Independent Modeling of Class Analogies) haben sich als gute Auswerteverfahren für die quantitative Bestimmung und qualitative Diskriminierung spektroskopischer Daten von Bitumen und ihrer Additivmischungen bewährt.

Im Falle der Hauptkomponentenanalyse (PCA) handelt es sich um eine erhebliche Reduktion, Konzentration und Zusammenfassung der Originaldaten mit gleichem Informationsgehalt in Hauptkomponenten mit Hilfe der Erstellung von Matrizen der gemessenen Spektraldaten. Eine Weiterführung der PCA zur Klassifizierung unbekannter Objekte in bekannte Gruppen stellt das SIMCA-Verfahren dar [29]. Dieses Verfahren ist von großer Bedeutung bei der Er-

stellung einer Bitumen-Datenbasis verschiedener geographischer Regionen, nach Herstellungsjahren und verschiedenen Bitumensorten.

Bei der Erstellung einer PLS-Kalibration zur quantitativen Bestimmung wird die Zielgröße – die Konzentration des Additives (y) – aus den Spektren (x) über Matrizen berechnet und eine Kalibrationsgerade für den relevanten Konzentrationsbereich von 0% bis 5% erstellt. Dabei wird die Gesamtvarianz der Zielgröße (Konzentration) mit wenigen Hauptkomponenten (mathematisch errechnete Spektreneigenschaften) erklärt. Ziel der PLS-Kalibrationsgeraden ist die Vorhersage von y-Werten aus den x-Messwerten unbekannter Proben [29]:

$$y_i = b_0 + x_i^T b \quad (\text{Gl. 9})$$

b,  $b_0$  – Loadings

$x^T$  – transponierte Matrix der Messwerte

Das qualitative Verfahren der Hauptkomponentenanalyse (PCA) berechnet aus den gemessenen Ausgangsdaten neue, latente Variablen – die Hauptkomponenten (Faktoren). Die Faktoren setzen sich aus der Summe der unterschiedlich gewichteten Originalvariablen zusammen. Dabei wird die Richtung der maximalen Varianz der Ausgangsdaten errechnet und ein neues Koordinatensystem erstellt, das die Ausgangsdaten besser beschreibt. Damit wird eine Datenreduktion erzielt und die Objekte (die Kalibrationsproben) mit einem Bruchteil der Originaldaten mit wenigen Hauptkomponenten charakterisiert. Die PCA-Gleichung lautet:

$$X = TP^T + E \quad (\text{Gl. 10})$$

X – Datenmatrix (spektrale Messwerte, mittenzentriert)

T – Gewichts- oder Scorematrix (Faktorenwerte, Scores)

$P^T$  – transponierte Faktoren- oder Hauptkomponentenmatrix (Faktorenladungen, Loadings)

E – Residualmatrix (Fehler, Rauschen)

Das SIMCA-Verfahren beinhaltet die Erstellung lokaler PCA-Modelle für bestimmte Klassen und die Zuordnung unbekannter Proben zu diesen Klassen [29].

Um optimale, praxisbezogene PLS-, PCA- oder SIMCA-Modelle für spektroskopische Daten erstellen zu können, wurden Datenvorbehandlungsmethoden sowie Modelloptimierungs- und Validierungsschritte durchgeführt :

- spektrale Bereiche, die verrauscht sind oder keine signifikante Information enthalten ( $2500 \text{ cm}^{-1} - 1800 \text{ cm}^{-1}$ ) wurden entfernt. Aufgrund der Tatsache, dass nicht nur funktionelle Gruppen einen großen Einfluss auf die IR-Spektren haben, sondern auch ihre

Wechselwirkungen, ist eine weitere Reduktion des Spektralbereiches aber wegen eines möglichen Informationsverlustes nicht empfehlenswert.

- zur Optimierung der Kalibrationen wurden überwiegend die Streukorrektur-Verfahren der MSC oder EMSC angewendet

Die MSC-Korrektur (Multiplicative Signal Correction) (Gl. 11(a)) oder EMSC-Korrektur (Extended Multiplicative Signal Correction) (Gl. 11(b)) bieten eine optimale Anpassung jedes Spektrums an das Mittelwertspektrum des Kalibrationssatzes: für jedes Spektrum  $x_i$  werden durch lineare Regression Korrekturkoeffizienten so ermittelt, dass das damit korrigierte Spektrum dem mittleren Spektrum des Kalibriersatzes möglichst ähnlich wird [29]:

$$x_i^{MSC} = \frac{x_i - a_i}{b_i} \quad (\text{Gl. 11(a)}) \quad x_i^{EMSC} = \frac{x_i - a_i - d_i \lambda - e_i \lambda^2}{b_i} \quad (\text{Gl. 11(b)})$$

$x_i$  – Spektrum i  
 $x_i^{MSC}$  – MSC-korrigiertes i Spektrum  
 $x_i^{EMSC}$  – EMSC-korrigiertes Spektrum  
 $a_i, b_i, d_i, e_i$  – MSC/EMSC – Korrekturkoeffizienten  
 $\lambda$  – Wellenlänge

Als systematischer Fehler (*Bias*) wird in den Naturwissenschaften die einseitige Abweichung einer Messung oder Experimentreihe von ihrem Erwartungswert bezeichnet. Meistens entstehen sie durch instrumentelle Einflüsse (z. B. Funktionsschwankungen der Strahlungsquelle oder des Detektors) oder durch Umwelteinflüsse (z. B. hohe Luftfeuchtigkeit) und bewirken einen zu hohen oder zu niedrigen Messwert [29].

Als zufälligen (nicht erklärten) Fehler bezeichnet man in der Statistik die Streuung der Einzelmessungen. Zufällige Abweichungen von der Regressionsgeraden werden *Residuen* (residuals) oder Residualvarianz genannt und werden durch erkannte und entfernte *Ausreißer* (outlier) reduziert.

Dem Optimum eines Modelles entsprechen möglichst kleine und eng beieinander liegende *RMSEC*- (Root Mean Square Error of Calibration) und *RMSEP*- (Root Mean Square Error of Prediction) Werte

$$RMSEP^2 \approx SEP^2 + BIAS^2 \quad (\text{Gl. 12})$$

SEP – Standardfehler der Vorhersage (prediction)

Der multiple Korrelationskoeffizient  $r$  (*correlation coefficient*) bzw das Bestimmtheitsmaß  $r^2$  zeichnet sich bei einem Kalibrationsoptimum durch die Wertgröße nahezu 1 aus und sollte für die Kalibration und die Vorhersage möglichst ähnlich sein (Gl. 13).

$$r^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (\text{Gl. 13})$$

$y_i$  – Referenzwert des Analyten

$\hat{y}_i$  - vorhergesagter Wert des Analyten

$\bar{y}$  - mittlerer Referenzwert

Ein Maß für die Zuverlässigkeit der Vorhersage im Unscrambler-Programm ist die Schwankungsbreite (Unsicherheitsbereich) des vorhergesagten Wertes (Deviation), die über den gesamten Konzentrationsbereich (0% - 5% w/w) der zu untersuchenden Komponente zu definieren ist.

Der Deviation-Wert (auch Vorhersageungenauigkeit oder Vorhersageintervall  $yDev$  genannt) wird beim Unscrambler-Programm für multivariate Kalibrationsmodelle komplex unter Berücksichtigung verschiedener Fehlerquellen berechnet (Gl. 14).

$$yDev = \sqrt{MSE(y_{val})(A+B)\left(1 - \frac{A+1}{N_{cal}}\right)} \quad (\text{Gl. 14})$$

Der Term  $MSE(y_{val})$  ist hierbei der mittlere quadratische Fehler, der Term A berücksichtigt die Anzahl der Kalibrierproben und den Abstand der Probe zum Modellmittelpunkt des Kalibriermodells. Im Term B wird der Anteil der x-Daten (Absorptionseinheiten) erfasst, die nicht vom Kalibriermodell beschrieben werden. Die Vorhersage für zwei Proben kann identisch sein, aber die Vorhersageunsicherheit wird bei der Probe mit viel Rauschen höher sein [29].

Häufig wird der mittlere Kalibriervorhersagebereich als Anhaltspunkt genommen und falls das Vorhersageintervall mehr als das 3-fache davon beträgt, sollten diese Vorhersagen mit Vorsicht betrachtet werden.

Die Größe des Vorhersageintervalls sagt nichts über die Richtigkeit des vorhergesagten Wertes (Differenz zwischen Referenz und Vorhersagewert) aus, sondern sie gibt nur den Hinweis,

dass die für die Vorhersage verwendeten x-Daten außerhalb des Kalibrierraumes liegen und damit die Wahrscheinlichkeit für eine falsche Vorhersage steigt [29].

Ein PLS1-Modell vereint die Datenerfassung im Hinblick auf zwei unterschiedliche Informationsquellen: Variable X (Absorptionen) und Variable Y (Konzentrationen des Additives). Die Qualität des Modells wird nicht nur durch die Faktorenzahl bestimmt, sondern auch durch die Standardfehler der Kalibration und Vorhersage (RMSEC, RMSEP) charakterisiert. Der mittlere Fehler RMSE (Root Mean Square Error) wird anhand der folgenden Gleichung berechnet:

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad (\text{Gl. 15})$$

$y_i$  – Referenzwert des Analyten

$\hat{y}_i$  – vorhergesagter Wert des Analyten

$n$  – Anzahl der Stützpunkte der Kalibrationsgeraden

Eine weitere gebräuchliche Fehlerangabe ist der Standardfehler SE (Standard Error) der Kalibration (SEC) und Validation (SEP). Der SE ist als Standardabweichung der Residuen zu verstehen und berechnet sich zu:

$$SE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i - BIAS)^2}{n - 1}} \quad (\text{Gl. 16})$$

SE – Standardabweichung

$$BIAS = \sum_{i=1}^n \frac{(y_i - \hat{y}_i)}{n} \quad (\text{Gl. 17})$$

BIAS – Mittelwert aller Residuen

Bei einer guten Kalibration liegt der BIAS sehr nahe bei Null. Durch das Bestimmtheitsmaß  $r^2$  lassen sich Aussagen zur Übereinstimmung der vorhergesagten Werte mit dem Referenzwert treffen. Ein Bestimmtheitsmaß von eins bedeutet, dass alle vorhergesagten Werte gleich den Referenzwerten sind und daher genau auf der Regressionsgeraden liegen.



### 3 Experimenteller Teil

Mit freundlicher Unterstützung verschiedener Bitumenhersteller, der Bundesanstalt für Straßenwesen (BAST, Bergisch-Gladbach) und der Ingenieurgesellschaft für Technische Analyse IFTA (Essen) wurden die in der Tab. 8 aufgeführten Bitumenmuster zur Verfügung gestellt.

Tabelle 8. Untersuchte Bitumenproben

<b>Raffinerie</b>	<b>Sorte</b>	<b>Herstellungsjahr</b>	<b>Provenienz</b>
BP (GE, 2Charg.)	50-70	2006	Venezuela
BP (GE, 2Charg.)	30-45	2006	Venezuela
BP (GE)	10-25	2006	Venezuela
BP (GE)	70-100	2006	Venezuela
VEBA	50-70	-	-
BP	50-70	2004	Venezuela
VEBA	30-45	1999	-
VEBA	30-45	2002	-
VEBA	30-45	-	-
PCK	30-46	2006	REB (Russian Ex- port Blend)
MBW (Schwedt)	10-25	2006	Russland
MBW (Schwedt)	70-100	2006	Russland
ESSO	50-70	2006	-
ESSO	50-70	2004	-
Total	50-70	2005	-
Total	50-70	2002	-
Total	50-70	2004	-
Nynas	50-70	2004	-

In der Tab. 9 sind die von verschiedenen Herstellern akquirierten Additive und deren Struktur zusammengefasst.

Tabelle 9. Eingesetzte und untersuchte Additive und ihre Hersteller.

Additiv	Hersteller	Formel	Chem. Funktionalität	Tropf-punkt [°C]
Asphamin	Eurovia	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$	Zeolith, Na-Al-Silikat	-
Licocene PP 1302 GR	Clariant	$[-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-]_n$	Isotaktisches Polypropylen	90
Licocene PP MA 1452 TP	Clariant	$[\text{C}_3\text{H}_6, \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3]$	Pfropfcopolymer (Propen-1, Maleinsäureanhydrid)	84
Licocene PE 4201 TP GR	Clariant	$[-(\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)-]_n$	Polyethylenwachs	128
Sasobit	Sasol Wax	$[-(\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)-]_n$	Paraffinwachs	115
Asphaltan B	Romonta	$[-(\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)-]_n$	Polyethylenwachs	110 - 120
Montanwachs (Romonta normal)	Romonta	$[-(\text{CH}_2)_x-\text{COO}-]_n$	Esterwachs, Montansäure ( $\text{C}_{27}\text{H}_{55}\text{COOH}$ ), Harze, Paraffine	80 - 84
Asphaltan A	Romonta	$[-(\text{CH}_2)_x-\text{COO}-]_n, [-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_x-]_n$	Copolymer (Polyamid-Polyesterwachs)	139-149
Hollybit	Baerlocher	$[-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_x-]_n$	Amidwachs	140 - 154
Licomont BS-100	Clariant	$[-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_x-]_n$	Amidwachs	141

Die Additive wurden in Konzentrationen von 1% w/w - 5% w/w anhand des BAST-Herstellungsverfahrens bei 160 °C ca. 1 Stunde mit den entsprechenden Referenzbitumen vermischt und dann abgekühlt (Abb. 20).



Abb. 20 Apparatur zur Zumischung von Additiven zu Bitumen.

Alle spektroskopischen Untersuchungen wurden mit den FT-IR und FT-NIR Spektrometern IFS 28 bzw. VECTOR 22/N der Firma Bruker Optik GmbH (Ettlingen) und der dedizierten Steuersoftware Opus (Version 4.0) durchgeführt. Die FT-IR/ATR-Spektren wurden mit einer spektralen Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  und einer Scan-Zahl von 64 im Bereich des mittleren Infrarot (MIR) ( $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ ) aufgenommen ([www.smithdetection-sci.com](http://www.smithdetection-sci.com), IlluminatIR™)

Die FT-NIR Spektren wurden mit der gleichen Scan-Zahl und einer spektralen Auflösung von  $8\text{ cm}^{-1}$  im Bereich von  $12500\text{ cm}^{-1}$  -  $4000\text{ cm}^{-1}$  aufgezeichnet.

Die Kalibrationsmodelle wurden mit dem Software-Paket „Unscrambler™ 9.6“ (CAMO / Norwegen) erstellt und bearbeitet.

## 4 Qualitative und quantitative Bestimmung diverser Additive in Bitumenmischungen

Das wesentliche Leistungsmerkmal der IR-Spektroskopie ist die schnelle und zerstörungsfreie Identifizierung funktioneller Gruppen verschiedener chemischer Substanzen. Durch verschiedene Intensitäten bei unterschiedlichen Wellenzahlen können nicht nur polare Gruppen (NH, OH, C=O, usw.) sondern auch andere organische Funktionalitäten (Olefine, Aromaten, etc.) detektiert werden.

Die Intensität elektromagnetischer Strahlung wird beim Durchtritt durch eine Probe durch Absorption verringert. Die Abnahme der Strahlungsintensität beschreibt das Lambert-Beer'sche Gesetz [2, 40]:

$$I = I_0 10^{-\varepsilon [c] d} \quad (\text{Gl. 18})$$

$I$  – durchgelassene Strahlungsintensität

$I_0$  – einfallende Strahlungsintensität

$d$  – in der Probe zurückgelegte Wegstrecke [cm]

$[c]$  – Konzentration der absorbierenden Substanz [mol/cm<sup>3</sup>]

$\varepsilon$  – Extinktionskoeffizient [cm<sup>2</sup>/mol]

Zur Vereinfachung wird die Absorbanz  $A$  einer Probe für eine gegebene Wellenzahl eingeführt:

$$A = \log(I_0/I) \quad \text{oder} \quad A = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (\text{Gl. 19})$$

Das für die quantitative Auswertung spektraler Daten zugrunde liegende Lambert-Beer'sches Gesetz besagt, dass die Intensität elektromagnetischer Strahlung einer bestimmten Wellenzahl exponentiell mit der Konzentration der absorbierenden Spezies und der Dicke der Probe abnimmt.

#### 4.1 Identifizierung der Referenzproben und Auswertung der spektralen Daten anhand der FT-IR/ATR Spektren

Die IR-spektroskopische Untersuchung der Bitumenproben im ATR Modus erfordert keine Probenpräparation. Eine kleine Substanzmenge wird in Kontakt mit dem Reflexionselement (im vorliegenden Fall einem Diamant) gebracht, dessen Brechungsindex ( $n = 2,42$ ) wesentlich größer als der der untersuchten Probe ist. Dabei dringt die IR-Strahlung nur wenige Mikrometer in die Probe ein und wird zur Erzeugung des für die Probe charakteristischen FT-IR/ATR-Spektrums auf diesem Wege selektiv in bestimmten Spektralbereichen abgeschwächt (Abb. 21)

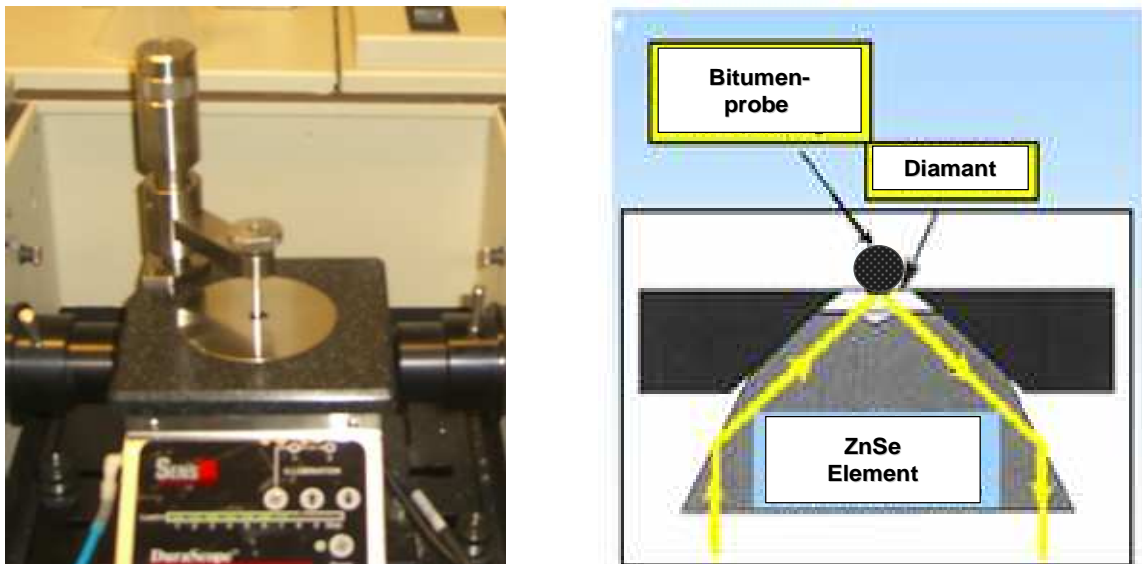


Abb. 21 Positionierung der Probe auf der ATR-Einheit im Probenraum (links) und Strahlen- gang im Reflexionselement (rechts).

Die extrem einfache Probenpräparation gewährleistet aber eine sehr rasche Aufnahme (etwa 1 Minute/Spektrum) mehrerer Spektren, die die Heterogenität der Probe ausreichend widerspie- geln.

In der Abb. 22 sind verschiedene Referenzbitumenspektren und ihre typischen Absorptions- banden im MIR-Bereich aufgeführt.

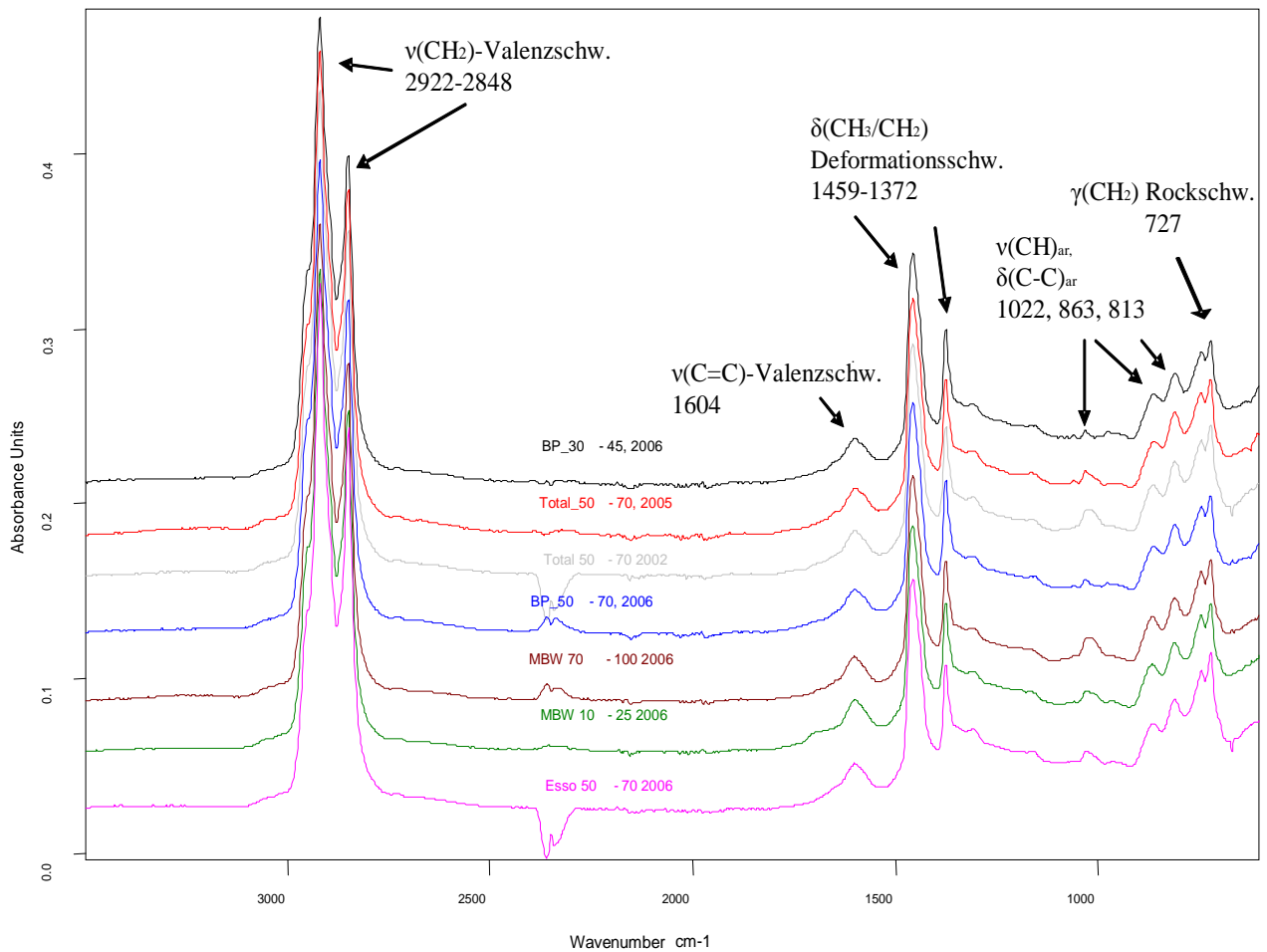


Abb. 22 FTIR/ATR Spektren von Referenzbitumen und einige charakteristische Absorptionen

Für die qualitative Bestimmung von Zusatzkomponenten in einer Bitumenmischung eignet sich u. a. das Spektrensubtraktionsverfahren. Das erstellte Differenzspektrum liefert dabei Informationen zu den chemischen Funktionalitäten der untersuchten Substanz. Dafür ist ein Mittelwertspektrum aus ca. 6-8 Probenaufnahmen erforderlich, denn Bitumen besitzt aufgrund der kolloidalen Struktur eine ausgeprägte Inhomogenität, die einen direkten Einfluss auf die Intensität der Absorptionsbanden hat.

Anhand der typischen Amid-Absorptionen bei 1640 cm<sup>-1</sup>, 1560 cm<sup>-1</sup> und 3300 cm<sup>-1</sup> für ein Amidwachs (Licowachs) ist die qualitative Bestimmung dieser Komponente im Rahmen eines Spektrensubtraktionsverfahrens in der Abb. 23 (●) dargestellt.

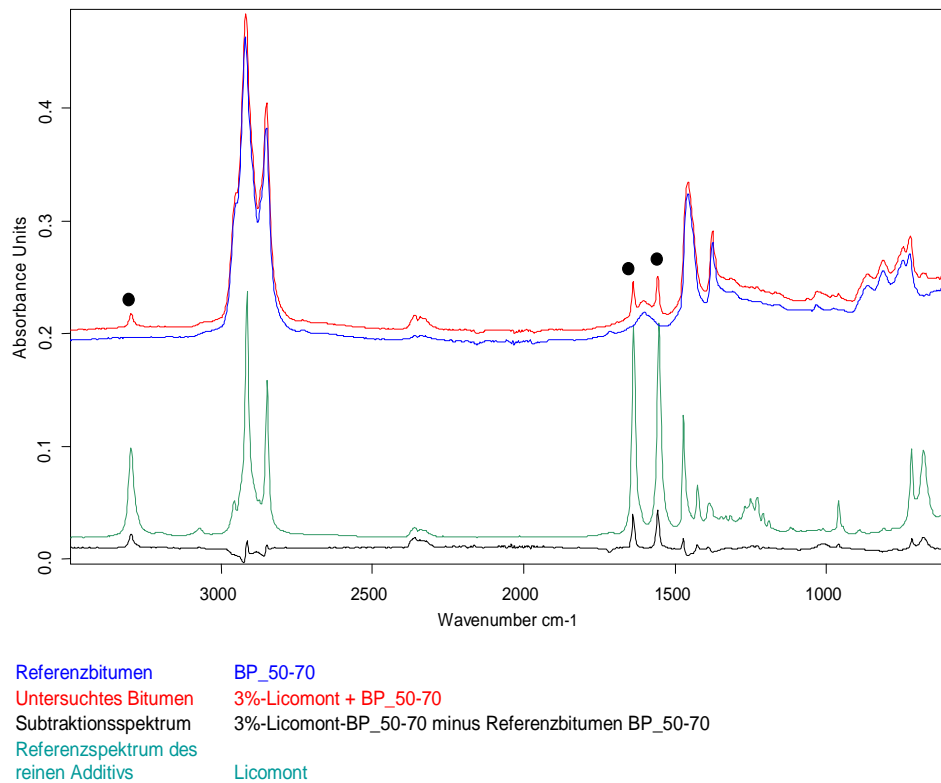


Abb. 23 Graphische Darstellung des Spektrensubtraktionsverfahrens für die Komponente Amidwachs

Mit Hilfe dieses Verfahrens lassen sich verschiedene Additivkomponenten qualitativ nachweisen, die signifikante chemische Funktionalitäten, wie Amid-, Ester- oder Säuregruppen enthalten. Ein Zusatz von Paraffinwachsen ist ebenfalls mit dem Subtraktionsverfahren erkennbar, wenn die bitumentypische Absorption bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  kompensiert wird (Abb. 24, ●). Die verbliebenen Paraffinabsorptionen bei  $2900\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ ,  $1450\text{ cm}^{-1}$  und  $720\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 24, ●) deuten auf einen „Überschuss“ einer paraffinhaltigen Komponente hin.

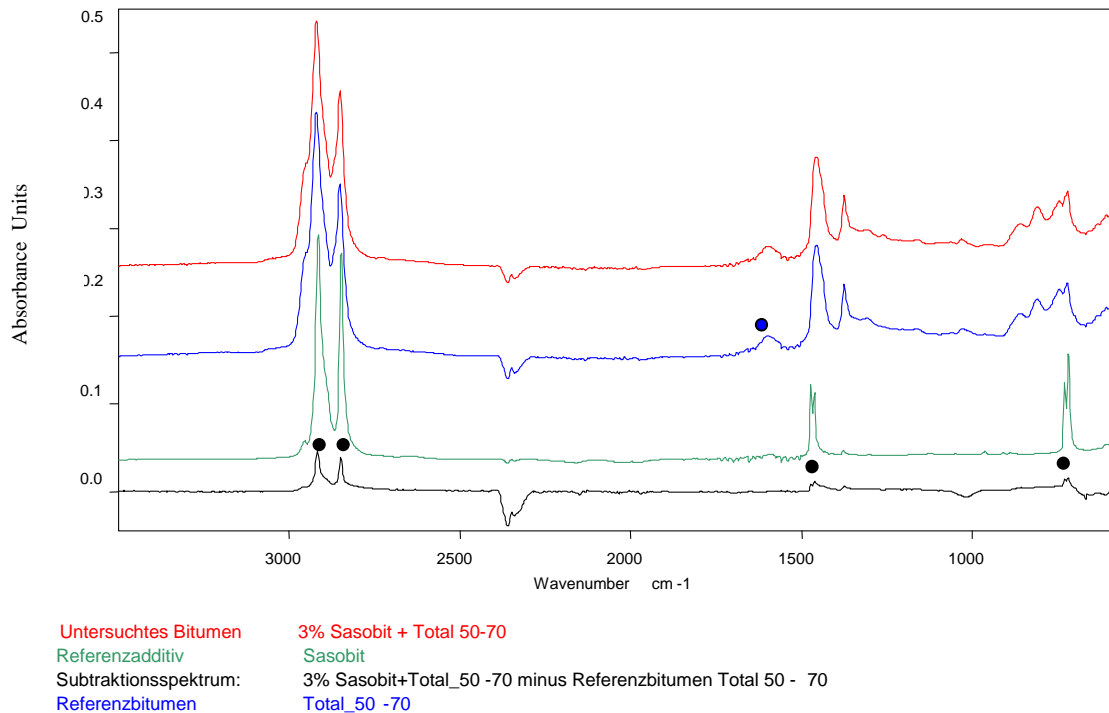


Abb. 24 Spektrensubtraktionsverfahren zur Akzentuierung der typischen Paraffinwachsabsorptionen.

Während das Spektrensubtraktionsverfahren nur eine qualitative Zuordnung erlaubt und die in der IR-Spektroskopie übliche univariate Auswertemethode die quantitative Bestimmung von Zusatzkomponenten nur in günstigen Fällen ermöglicht, führt die multivariate Datenauswertung von FT-IR/ATR Spektren zu einer detaillierten Charakterisierung von Bitumenkomponenten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden multivariate Kalibrationsmodelle für die quantitative Bestimmung und die qualitative Diskriminierung strassenbauüblicher Referenzbitumen und ihrer Additive erstellt.

Bei der Erstellung eines chemometrischen Kalibrationsmodells wird durch Anwendung statistischer Methoden eine Beziehung zwischen den Messdaten (hier der MIR-Spektren) und den Referenzproben mit bekanntem Komponentengehalt hergestellt. Im vorliegenden Fall wurde über das Verfahren der **P**artial **L**east **S**quares (PLS) Regression mit den FT-IR/ATR-Spektren der o. g. Referenzbitumen und deren bekannten Additiv-Gehalten ein Kalibrationsmodell erstellt und anschließend mit diesem Modell nicht in der Kalibration enthaltene Spektren unbekannter Proben bezüglich des Additiv-Gehaltes vorhergesagt.

Zur Erstellung eines chemometrischen Modells wurden jeweils 5 FT-IR/ATR-Spektren von Gemischen eines Referenzbindemittels und der entsprechenden Additive (Konzentrationen



0%, 1%, 2%, 3%, 4% und 5% w/w) aufgenommen und für die Kalibration verwendet. Zur Optimierung des PLS-Kalibrationsmodelles war dabei eine Spektrenvorbehandlung erforderlich, die folgende Maßnahmen enthielt:

1. Entfernung der spektralen Bereiche, die verrauscht und nicht signifikant waren. Die in das Modell einbezogenen Spektren wurden auf die Wellenzahl-Bereiche  $3500\text{ cm}^{-1}$ – $2500\text{ cm}^{-1}$  und  $1800\text{ cm}^{-1}$  –  $700\text{ cm}^{-1}$  reduziert.
2. Durchführung einer Extended Multiplicative Signal Correction (EMSC-Korrektur) – einer optimalen Anpassung jedes Spektrums an das Mittelwertspektrum des Kalibrationssatzes.

#### 4.1.1 Ester-Additive (Montanwachs)

##### Kalibrationsmodell für ein Referenzbitumen und eine Additivkomponente

Montanwachs ist ein harter, muschelförmig brechender, braunschwarzer, spröder Stoff, der aus Harzen, Wachsen und Fetten von Pflanzen des tertiären Erdzeitalters entstanden ist. Reines Montanwachs (Schmelzpunkt:  $80\text{--}84^\circ\text{ C}$ ) besteht aus Montansäure ( $\text{C}_{27}\text{H}_{55}\text{COOH}$ ) mit Montanalkohol, Harzen und Paraffinen.

Das FT-IR/ATR-Spektrum eines Montanwachs-Additives ist in der Abb. 25 (a) dargestellt. Die Absorptionen bei  $1735\text{ cm}^{-1}$  und  $1175\text{ cm}^{-1}$  weisen auf eine Ester-Funktionalität, sowie bei  $1713\text{ cm}^{-1}$  auf eine Harzsäure hin.

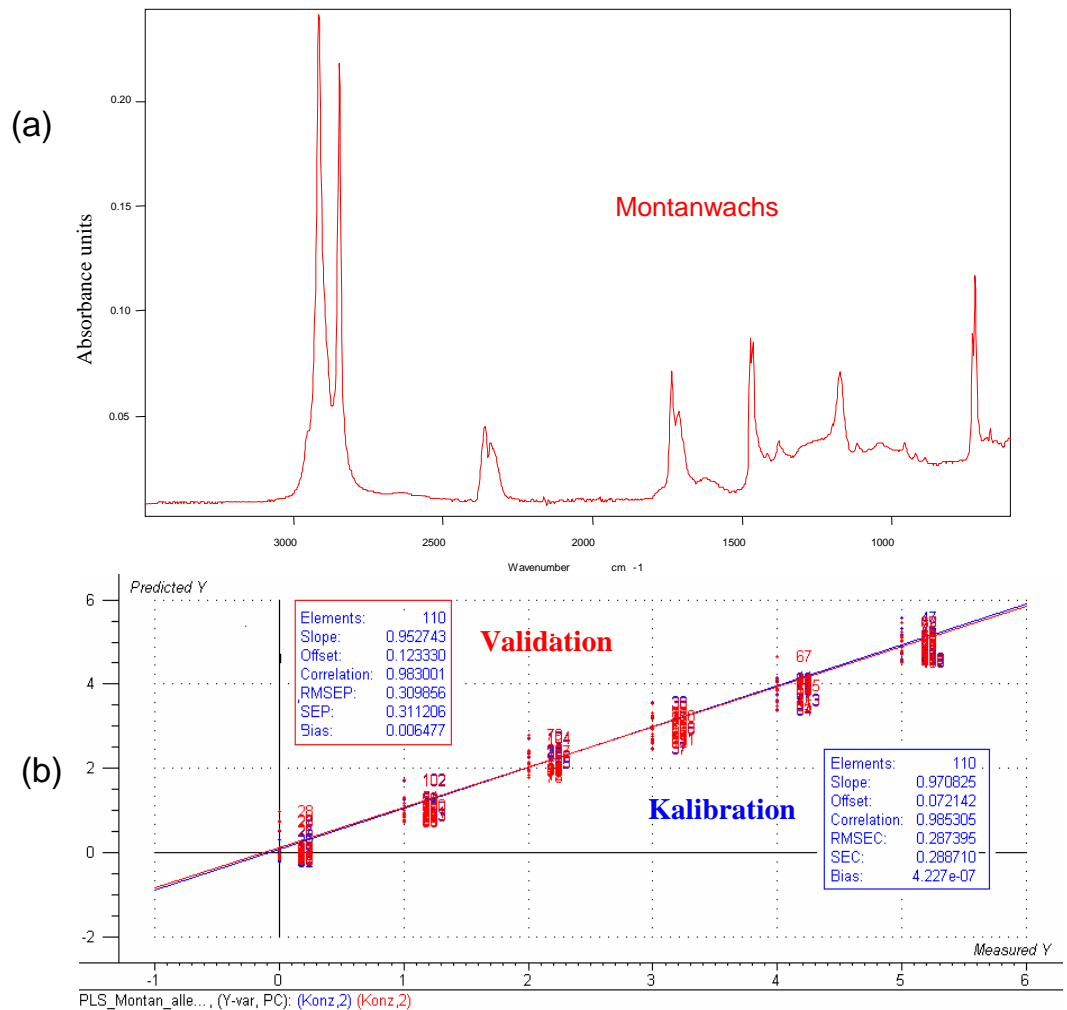


Abb. 25 (a) FT-IR/ATR Spektrum von Motanwachs; (b) PLS-Kalibration für den Montanwachs-Gehalt (blauer Kasten: Kalibration, roter Kasten: Validation)

Das mit 110 Spektren für Mischungskonzentrationen von 0% bis 5% w/w erstellte PLS-Kalibrationsmodell ist in der Abb. 25 (b) dargestellt.

Für die Vorhersage wurden die Spektren von nicht in der Kalibration enthaltenen Stichproben der erstellten Montanwachs-Bitumen-Mischungen verwendet. Die Ergebnisse sind in der Tab. 10 zusammengefasst.

Tab. 10 Vergleich der Vorhersage und der Referenzwerte der Montanwachs-Gehalte für die Stichproben.

Sample	Predicted (% w/w)	Deviation	Reference (% w/w)
0mont3	-0.374	0.285	0.000
1mont3	0.739	0.284	1.000
1mont_5mess_3	1.177	0.181	1.000
2MONT1	1.877	0.192	2.000
2mont_5mess_3	2.290	0.148	2.000
3MONT2	2.777	0.194	3.000
3mont_5mess_3	3.582	0.217	3.000
4mont3	3.759	0.185	4.000
4mont_4mess1	3.643	0.258	4.000
5mont3	4.929	0.161	5.000
5mont_5mess_3	4.992	0.210	5.000

#### 4.1.2 Amidwachse (Licomont, Hollybit, Asphaltan A)

##### Kalibrationsmodell für ein Referenzbitumen mit drei Additivkomponenten

Im nächsten Abschnitt wurde die Möglichkeit zur qualitativen und quantitativen Unterscheidung von Bitumenmischungen mit Amidadditiven mit Hilfe eines PCA-Modelles und PLS-Kalibrationen untersucht.

Mit dem Referenzbitumen BP 50-70 (2006) und drei Amidadditiven verschiedener Hersteller (Licomont BS-100 (Fa. Clariant), Asphaltan A (Fa. Romonta) und Hollybit (Fa. Baerlocher)) wurden Mischungen mit Konzentrationen von 1%, 3% und 5% w/w hergestellt.

Bei dieser Additivgruppe handelt es sich um aliphatische Polyamidwachse ( $[-CO-NH-[(CH_2)_x-]_n-]$ ), deren charakteristische Amid-spezifische Absorptionen bei  $3300\text{ cm}^{-1}$ ,  $1650\text{ cm}^{-1}$  und  $1535\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 26, ●) liegen. Das Additiv Asphaltan A weist zusätzliche Absorptionen im Bereich  $1740\text{ cm}^{-1}$  auf, die auf Carbonyl-Funktionalitäten (z. B. Ester  $-COOR$ ) zurückzuführen sind (Abb. 26, ●).

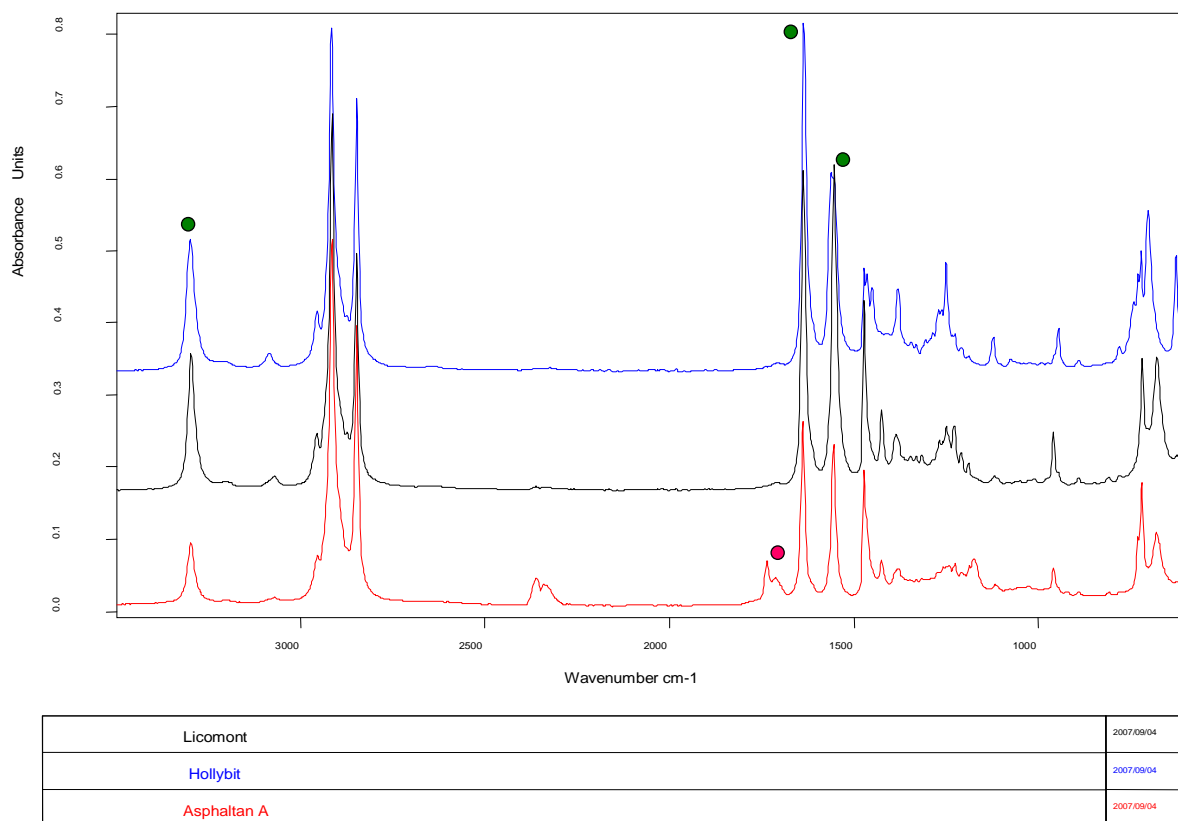


Abb. 26 FT-IR/ATR-Spektren verschiedener Amidadditive

Eine PCA-Analyse der reinen Amidkomponenten erlaubt eine sehr gute Diskriminierung der Additive (Abb. 27).

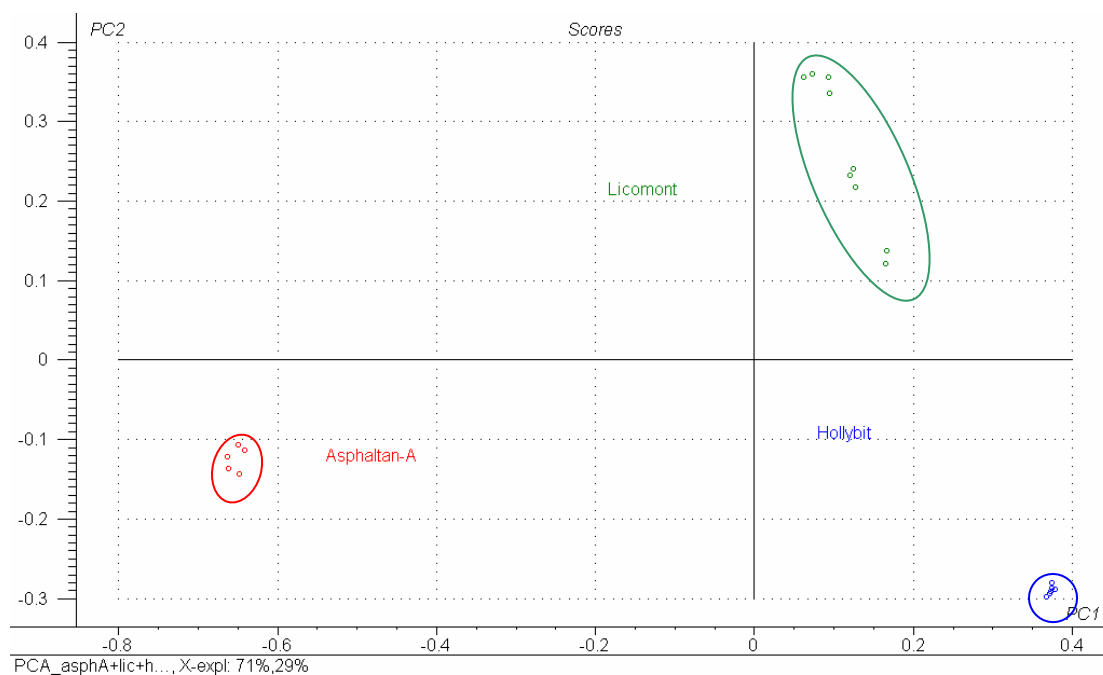


Abb. 27 Score-Plot der PCA-Diskriminierung von Amidadditiven

Trotz der vergleichsweise geringen spektralen Differenzen der Reinadditive, lassen sich die Spektren der Bitumen-Additiv-Mischungen mit Hilfe einer PLS-Kalibration sehr gut quantifizieren (Abb. 28). Die Kalibrationsspektren der hergestellten Mischungen wurden nach dem Standardverfahren vorbehandelt (Eliminierung der CO<sub>2</sub>-Absorptionen und Spektralbereiche mit schlechtem Signal/Rausch-Verhältnis, EMSC).

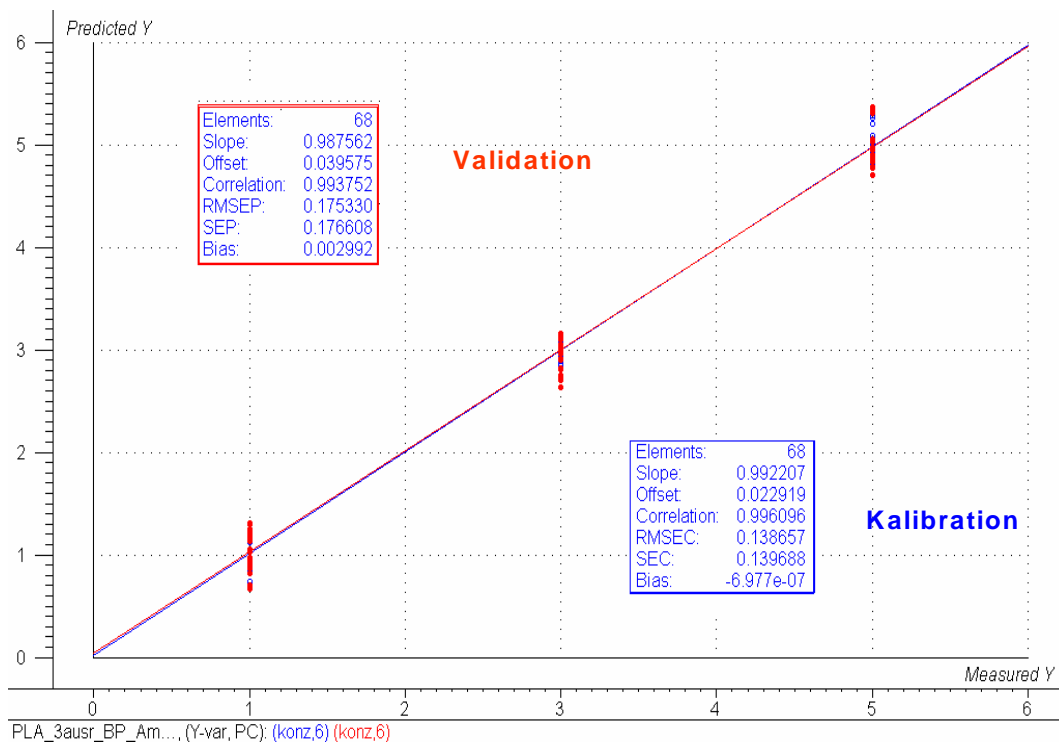


Abb. 28 PLS-Kalibrationsparameter für die Spektren von Mischungen von Bitumen BP 50-70 mit Amidadditiven im Konzentrationsbereich 1% - 5% w/w (blauer Kasten: Kalibration, roter Kasten: Validation)

Die auf der in der Abb. 28 dargestellten Kalibration basierende Vorhersage von Testproben ist in der Tab. 11 zusammengefasst.

Tab. 11. Vergleich der Vorhersage- und Referenzwerte für Bitumen-Amidadditiv-Mischungen

Sample	Predicted (% w/w)	Deviation	Reference (% w/w)
1-asphA_BP_50-70_2006_1	1.749	0.483	1.000
1-asphA_BP_50-70_2006_3	0.885	0.111	1.000
1-holl_BP_50-70_2006_1	1.322	0.219	1.000
1-holl_BP_50-70_2006_4	1.258	0.178	1.000
1-holl_BP_50-70_2006_6	1.309	0.108	1.000
1-lico_BP_50-70_2006_1	0.953	0.191	1.000
1-lico_BP_50-70_2006_4	1.091	0.191	1.000
1-lico_BP_50-70_2006_6	1.063	8,49E+01	1.000
3asphA-BP_1	3.168	0.163	3.000
3asphA-BP_3	3.116	0.111	3.000
3asphA-BP_5	3.108	0.174	3.000
3-holl_BP_50-70_2006_1	2.955	0.347	3.000
3-holl_BP_50-70_2006_2	2.296	0.153	3.000
3-holl_BP_50-70_2006_7	2.730	0.121	3.000
3-hollybit-BP_1	2.656	0.257	3.000
3-hollybit-BP_3	3.019	0.129	3.000
3-hollybit-BP_6	3.393	0.199	3.000
3-licomont-BP_10	3.113	0.159	3.000
3-licomont-BP_4	3.103	0.210	3.000
3-licomont-BP_6	3.030	0.153	3.000
5-asphA_BP_50-70_2006_10	4.915	0.137	5.000
5-asphA_BP_50-70_2006_4	5.028	0.117	5.000
5-asphA_BP_50-70_2006_6	4.892	0.179	5.000
5-hollyb_BP_50-70_2006_1	4.910	0.158	5.000
5-hollyb_BP_50-70_2006_10	5.354	0.128	5.000
5-hollyb_BP_50-70_2006_5	4.991	0.116	5.000
5-lico_BP_50-70_2006_1	4.764	0.135	5.000
5-lico_BP_50-70_2006_2	4.972	0.133	5.000
5-lico_BP_50-70_2006_9	4.976	0.168	5.000

## 4.1.3 Paraffinwachse (Licocene PE, Sasobit, Asphaltan B)

Kalibration für drei Referenzbitumen und drei Paraffinadditive

Das nächste PLS-Modell basiert auf drei unterschiedlichen Referenzbitumenproben (drei Hersteller: BP 50-70 (2006), Total 50-70 (2005), ESSO 50-70 (2006)) und drei Paraffinadditiven verschiedener Hersteller (Licocene PE (Fa. Clariant), Sasobit (Fa. Sasol), Asphaltan B (Fa. Romonta)).

Die drei für das globale PLS-Paraffinwachstmodell eingesetzten Additivkomponenten sind Polyethylene (s. Tab. 9). Diese haben sehr ähnliche physikalische Eigenschaften und daher auch fast identische Spektren (Abb. 29).

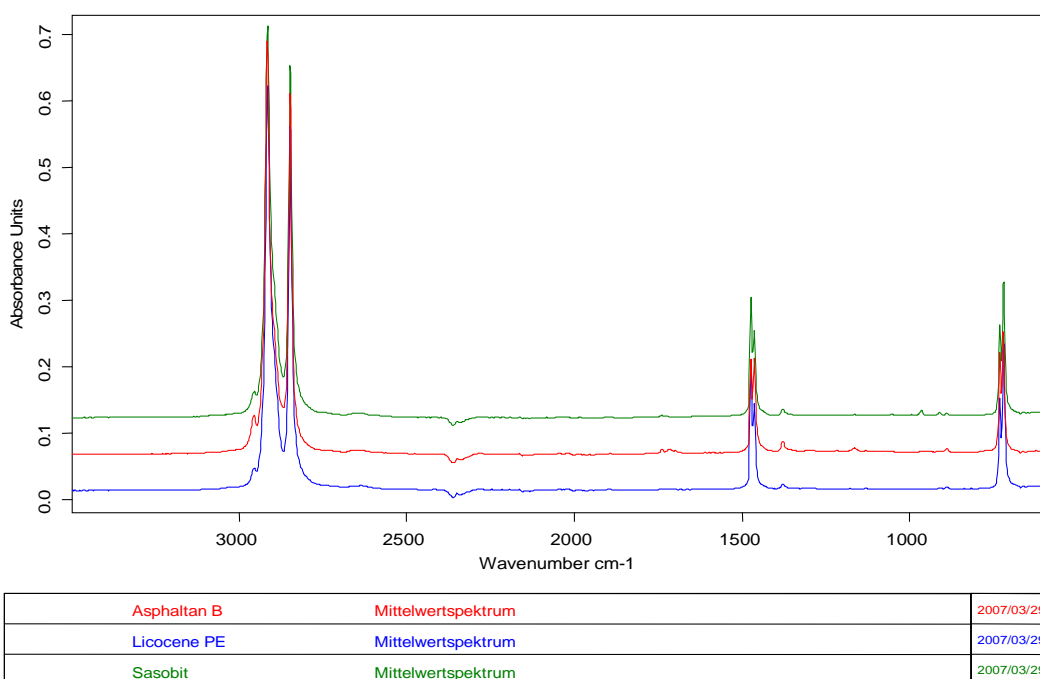


Abb. 29 Vergleich der FT-IR/ATR-Spektren verschiedener Paraffinwachse

Präzision, Richtigkeit, Empfindlichkeit, Spezifität und Selektivität sind die analytischen Qualitätskriterien für ein Kalibrationsverfahren, das durch verschiedene Kenngrößen, wie RMSEP, Korrelationskoeffizient, Bias, Deviation usw. charakterisiert werden kann [29].

Die praktischen Anwendungsmöglichkeiten eines solchen Modells bestehen aber darin, dass die vorhergesagten Werte reproduzierbar und zuverlässig sind.

Im Rahmen der Probenvorbereitung und zur Erstellung eines erweiterten und robusten PLS-Kalibrationsmodells wurden folgende Maßnahmen getroffen:

- Als Ausgangsstoffe wurden **drei Referenzbitumen** der Sorte 50-70 verschiedener Hersteller eingesetzt: BP 50-70 (2006), Esso 50-70 (2006), Total (2005)

- Diesen Referenzbitumen wurden **drei verschiedene Paraffinadditive** (Sasobit (Fa. Sasol), Licocene PE (Fa. Clariant) und Asphaltan B (Fa. Romonta) in Konzentrationen von 1% bis 5% w/w zugemischt (insgesamt 45 Mischungen)
- Die Kalibrationsprobenzahl wurde durch Herstellung zusätzlicher 2%- und 3%-iger Konzentrationen (18 Mischungen, andere Herstellungscharge) und reine Referenzbitumen (Additivkonzentration 0% w/w) auf insgesamt **66** Additiv-Bitumen-Mischungen erhöht. Damit wurde die Spektrenzahl für die Kalibration auf **504** erweitert.
- Als Testsatz unbekannter Proben wurden die von BP zur Verfügung gestellten Referenzbitumen 50-70 (2006) verschiedener **Raffineriechargen** und **Penetrationswerte** (53 [0,1 mm], 62 [0,1 mm]) angewendet.
- Zur Spektrendatenvorbehandlung wurden die CO<sub>2</sub>-Absorptionen und die Spektralbereiche mit schlechtem Signal/Rausch-Verhältnis entfernt und nur die Bereiche 3500-2500 cm<sup>-1</sup> und 1800-700 cm<sup>-1</sup> verwendet.
- Zusätzlich wurde eine EMSC – Datenvorbehandlung eingesetzt und Proben, die als Ausreißer erkannt worden sind, wurden entfernt.

Das globale PLS-Modell für Paraffinadditive ist in Abb. 30 dargestellt.

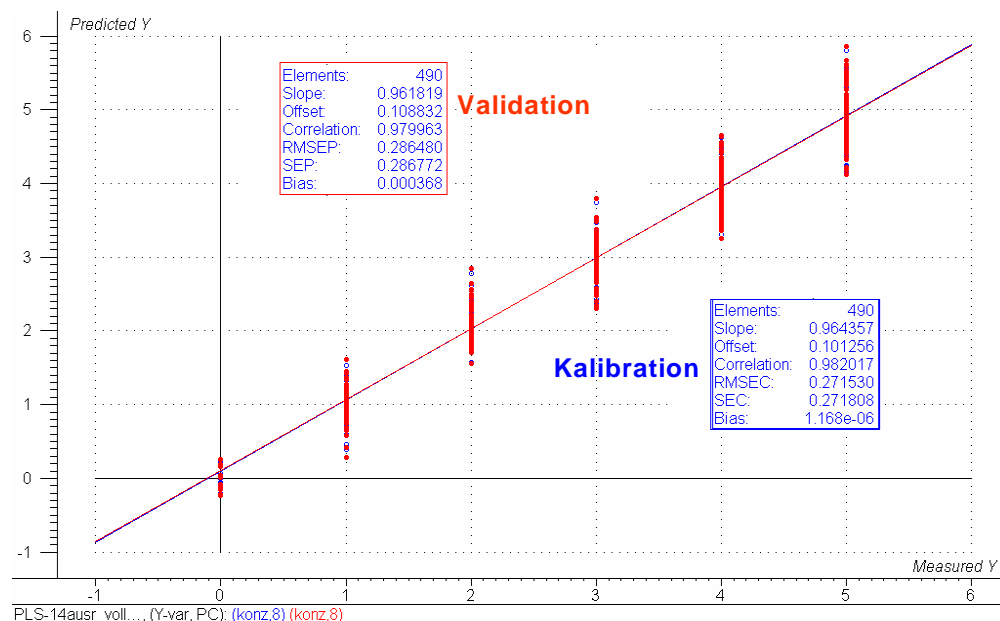


Abb. 30 Die globale PLS-Kalibration für drei Referenzbitumen und drei Paraffinadditive im Konzentrationsbereich 0% - 5% w/w (blauer Kasten: Kalibration, roter Kasten: Validation)



Um sich eine Übersicht über die Robustheit und Leistungsfähigkeit dieses globalen Paraffinadditivmodells zu verschaffen, wurden drei Probengruppen als Testsatz nach folgenden Kriterien zusammengestellt:

1. Alle Proben sind aus drei Paraffinadditiven (Licocene PE, Asphaltan B, Sasobit) und drei Referenzbitumen BP 50-70 hergestellt.
2. Der Paraffinadditivgehalt beträgt bei allen Proben 2 % w/w.
3. Jede Testgruppe besteht aus zehn Proben.
4. Für die graphische Darstellung (Abb. 31) wurden die gemittelten Prediction- und Deviation-Werte jedes Testsatzes (10 Proben) eingesetzt.
5. Die Testgruppen sind folgendermaßen zusammengesetzt:
  - Gruppe I – Standardproben – beinhaltet die Spektren der Proben, deren wiederholte Messungen im Kalibrationssatz ca. zu 4/5 vertreten sind
  - Gruppe II – neu erstellte Paraffinbitumenmischungen (andere Charge), deren Spektren ebenfalls in die Kalibration mit einbezogen sind, die aber einen kleinen Anteil aller Spektren (1/5) ausmachen
  - Gruppe III – Mischungen, die aus anderen Raffineriechargen hergestellt sind. Ihre spektroskopischen Daten sind in der Kalibration nicht vertreten und können als unbekannte Testproben bezeichnet werden. Sie sind auch aus anderen Referenzbitumenchargen gleicher Sorte hergestellt.

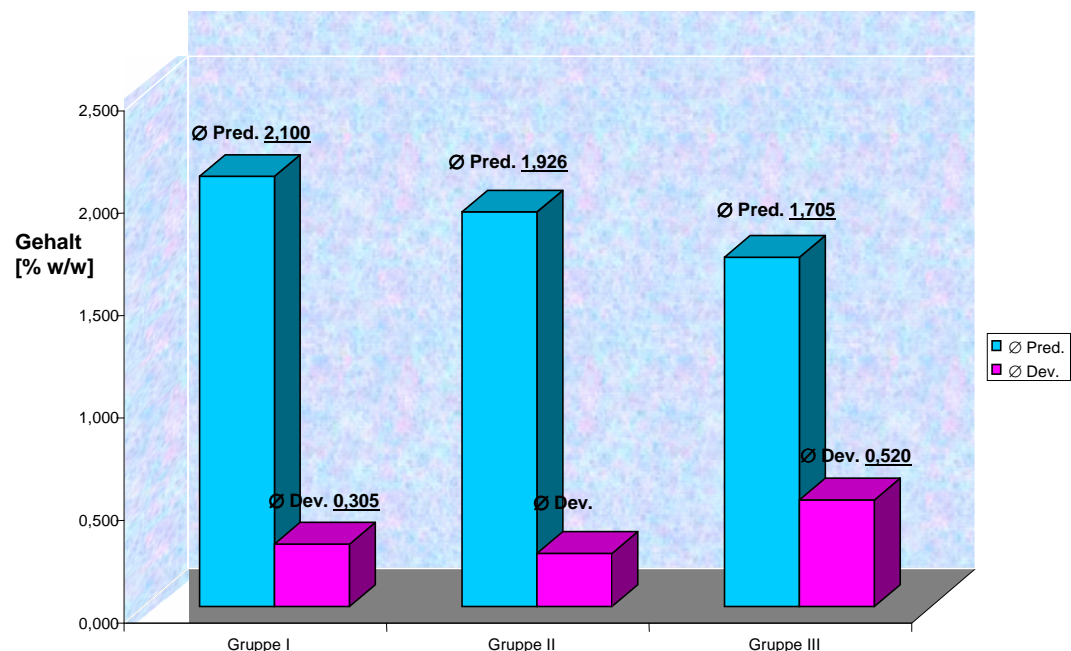


Abb. 31 Vergleich der mittleren Vorhersagewerte für verschiedene Testgruppen der Bitumenmischungen (Referenzwert 2% w/w)

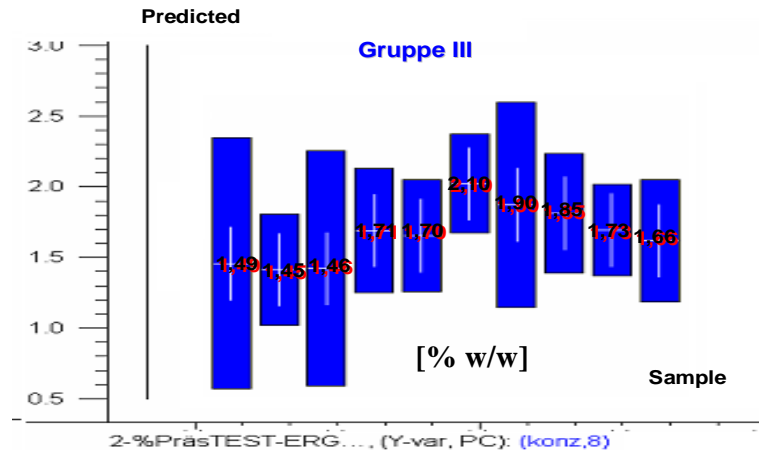


Abb. 31 (Fortsetzung) Separate Darstellung der Gruppe III

Im Fall der Gruppe III sind Bitumenmischungen getestet worden, die neu hergestellt worden waren und auch andere Penetrationswerte haben und somit zu unterschiedlichen Chargen gehören. Aus diesen Gründen fallen die Abweichungen vom vorhergesagten Wert und die Vorhersageintervalle größer aus (Abb. 31, oben, Gruppe III).

#### 4.2 Anwendung der PCA- und SIMCA-Auswerteverfahren zur qualitativen Komponentendiskriminierung

Dadurch, dass die wichtigsten Informationen der aufgenommenen Spektren durch die mathematische Bearbeitung akzentuiert werden, lassen sich verschiedene Stoffklassen mit Hilfe der PCA (Hauptkomponentenanalyse) gut diskriminieren und bilden Cluster (Gruppen).

Die SIMCA-Methode basiert auf den Ergebnissen der Hauptkomponentenanalyse. Dabei wird für jede Klasse ein eigenes PCA-Modell erstellt und die Spektren unbekannter Proben werden mit Hilfe einer graphischen Darstellung (Coomans Plot) bezüglich der Zugehörigkeit zu diesen beiden Klassen eingeordnet.

Dieser Plot kann folgendermaßen interpretiert werden:

- die eingezeichneten Grenzen ergeben sich aus der Statistik der jeweiligen PCA-Modelle und teilen den Plot in vier Quadranten auf
- dieser Plot erlaubt den Vergleich von zwei Klassen nach Projektion in beide Modelle
- der linke untere Quadrant bedeutet eine Zugehörigkeit zu beiden Klassen,

- Proben im rechten oberen Quadranten können keiner der beiden Klassen zugeordnet werden,
- Proben im linken oberen Quadranten gehören eindeutig zu Klasse 1,
- Proben im rechten unteren Quadranten können eindeutig der Klasse 2 zugeordnet werden.

#### 4.2.1 Diskriminierung der Bitumenmischungen innerhalb einer Additivklasse

Die ersten erfolgreichen Versuche bei der Anwendung dieser Methode für die reinen Additivkomponenten (z.B. Amidadditive) führten zur Suche nach anderen Applikationen der PCA- und SIMCA-Analyse im Bereich der Diskriminierung von Bitumenprodukten.

Die folgende Anwendung der SIMCA-Methode basiert auf FT-IR/ATR-Spektren von 2 – 3 % w/w Bitumenmischungen mit Paraffinadditiven, den üblichen industriellen Zugabemengen im Straßenbaubereich.

Insgesamt standen 72 FT-IR/ATR-Spektren für die Hauptkomponentenanalyse und 18 FT-IR/ATR-Spektren als Testsatz zur Verfügung. Verschiedene Spektralbereiche wurden nach ihrer Relevanz für die Modellierung getestet. Die besten Klassifizierungsergebnisse wurden mit dem Spektralbereich  $3200\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$  und  $1800\text{--}698\text{ cm}^{-1}$  erzielt (Abb. 32, Tab. 12).

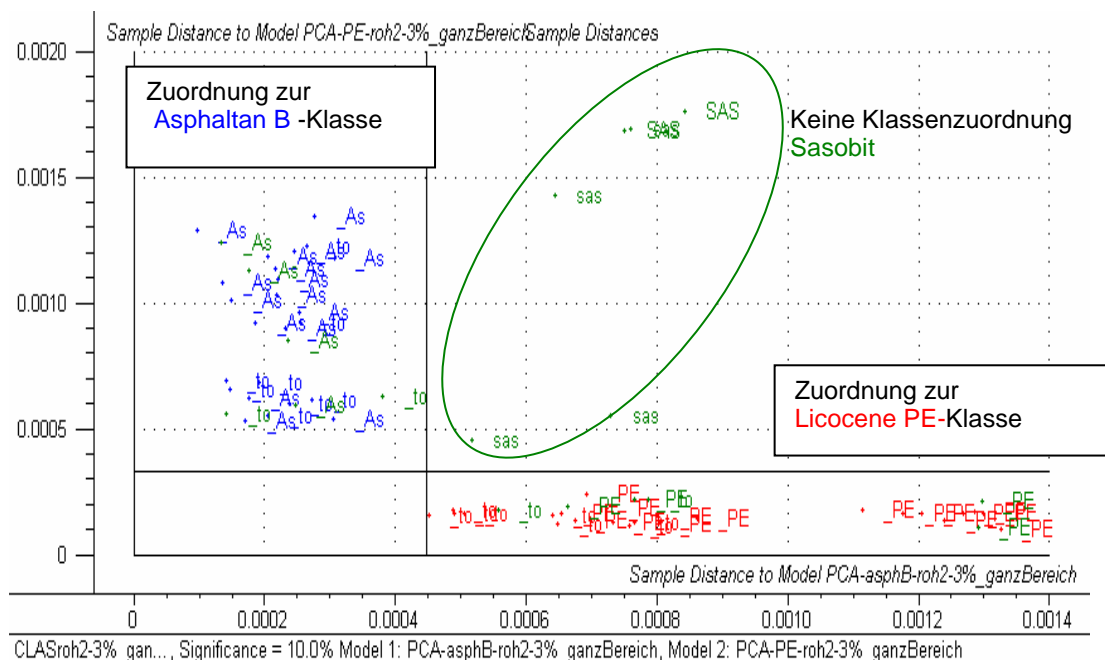


Abb. 32 Darstellung der SIMCA-Klassifizierung für 2 – 3 % w/w Bitumenparaffinwachs-Mischungen (Spektralbereich  $3200\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$  und  $1800\text{--}698\text{ cm}^{-1}$ )

Tab. 12 Tabellarische Darstellung der SIMCA-Ergebnisse für 2-3% w/w Paraffinwachs-bitumen-Mischungen

Sample	PCA Asphaltan B	PCA Licocen PE	PCA Sasobit
2SAS2			*
2sasob_5te_Mess2			*
2sasob2			*
3SAS2			keine Zuordnung
3sasob_5te_Mess2			*
3sasob2			*
2_PE_2te_mess_2		*	
2_PE_3te_mess_2		*	
2_total-2005+PE_2		*	
3_PE_2te_mess_2		*	
3_PE_3te_mess_2		*	
3_total-2005+PE_2		*	
2_AsphB_2te_mess	*		
2_AsphB_3te_mess	*		
2_total-005+AsphB2	*		
3_AsphB_2te_mess	*		
3_AsphB_3te_mess	*		
3_total-005+AsphB2	*		

#### 4.2.2 PCA-Diskriminierung von Bitumen nach Provenienz

Die Erdöle verschiedener Provenienzen unterscheiden sich untereinander hinsichtlich Qualität, spezifischem Gewicht, chemischer Zusammensetzung, Schwefelgehalt und Aussehen (s. Tab. 3). Diese naturbedingten Strukturunterschieden wurden als Basis für die PCA-Analyse und SIMCA-Diskriminierung nach Provenienz des Rohöles als ausreichend erachtet.

Zur Illustration der Bitumendiskriminierung nach Rohölherkunft, oder aber auch der unterschiedlichen Destillationsverfahren der Raffinerien wurden 2 Probensätze aus Bitumen 50-70, 2004 und Bitumen 30-45, 2006 zusammengestellt und untersucht.

Gruppe 1 Produktionsjahr 2004, Bitumensorte 50-70

BP Scholven (Venezuela)

BP Neustadt (Venezuela)

Total (unbekannt)

Nynas (unbekannt)

Bei diesem Probensatz handelt es sich um Bitumina, die in 2004 hergestellt worden waren und daher etwa vergleichbaren Alterungsprozessen (gleiche Oxidationszeit) unterworfen waren. Außerdem gehören sie zur gleichen Sorte 50-70 und haben vergleichbare physikalische Eigenschaften.

Für jede Bitumenprobe wurden jeweils zehn FT-IR/ATR-Spektren aufgenommen. Davon wurden acht Spektren für den Probensatz und zwei Spektren für den Testsatz verwendet. Dann wurden PCA-Modelle für den Spektralbereich  $3500\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$  und  $1800\text{--}700\text{ cm}^{-1}$  erstellt (nach EMSC-Datenvorbehandlung) (Abb.33).

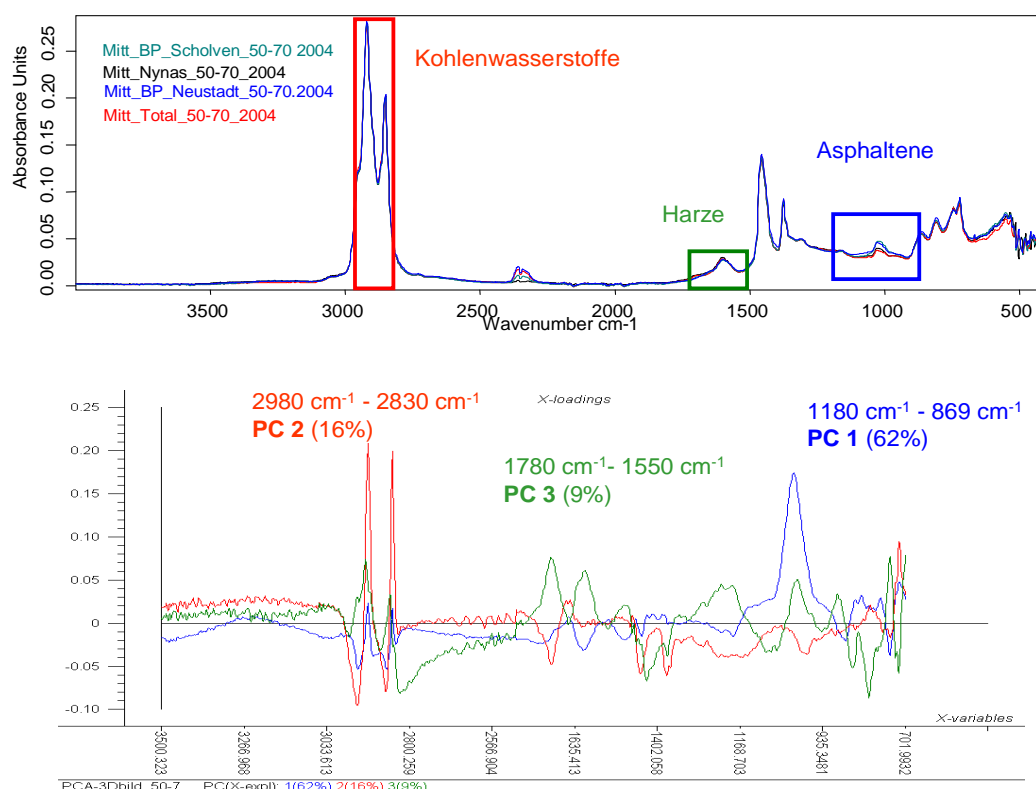


Abb. 33 Darstellung der gemittelten FT-IR/ATR Originalspektren (oben) und der Loadingsplots der ersten drei Faktoren (unten) des Probensatzes „Bitumen 50-70, 2004“

Für die Auswertung der Bitumen-Originalspektren sind vor allem die Absorptionen der Bitumen-Hauptkomponenten wichtig: Asphaltene (Abb. 33, oben, blaue Markierung), Kohlenwasserstoffe (Abb. 33, oben, rote Markierung) und Harze (Abb. 33, oben, grüne Markierung). Die gegenübergestellten Loadings-Plots (Abb 33, unten) ergänzen und bestätigen diese Aussage visuell: bei der mathematischen Behandlung der Spektraldaten im Rahmen der Hauptkomponentenanalyse spielen der Asphaltengehalt und die Kohlenwasserstoffe eine entscheidende Rolle, denn der größte Einfluss für die Beschreibung der Eigenschaften des Systems ist auf

die Hauptkomponenten PC1 und PC2 zurückzuführen. Sie sind am einflussreichsten, bzw. sie werden am höchsten gewichtet (Abb. 33, unten, PC1, PC2). Das gesamte System wird durch die drei ersten Hauptkomponenten bezüglich seiner X-Varianz zu 87 % charakterisiert. Die PC4 und PC5 liefern keine wesentlichen zusätzlichen Informationen mehr. Darauf basierend können die wichtigsten Funktionalitäten für die verschiedenen Probengruppen bzw. die Relevanz bestimmter Spektralbereiche bestimmt werden.

Im 3D-Score-Plot des PCA-Modells für die Gruppe 1 (Abb. 34) ist die Separation der Bitumengruppen 50-70, 2004, deutlich zu erkennen.

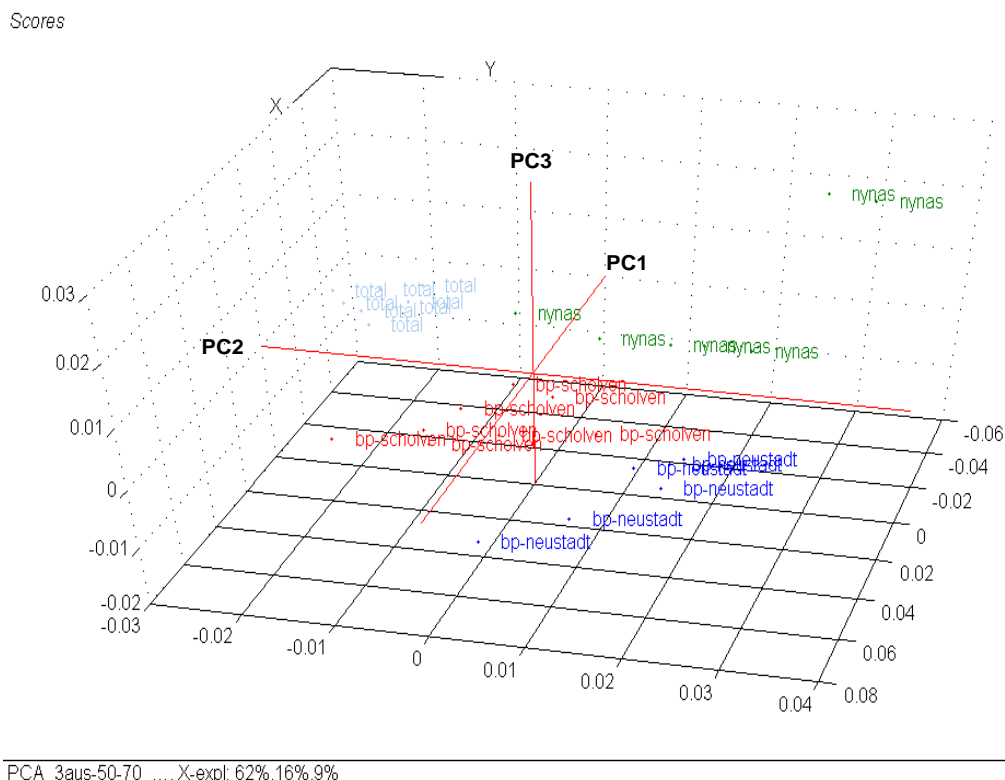


Abb. 34 Darstellung des 3D-Score-Plots für die Gruppe Bitumen 50-70, 2004

Die Anwendung der SIMCA-Methode erlaubt die Richtigkeit und Relevanz der PCA-Clustering zu überprüfen.

Der dafür verwendete Testsatz setzt sich sowohl aus Proben zusammen, deren wiederholte Aufnahmen für die PCA-Analyse verwendet wurden, als auch aus Probenspektren, die dem System völlig „unbekannt“ sind: sie gehören zu einer anderen Sorte und haben ein unterschiedliches Herstellungsjahr.

In der Abb. 35 ist der Coomans-Plot für den Testsatz in der Tab. 13 nach der Diskriminierung anhand der PCA-Modelle für die Probengruppen Bitumen Total 50-70, 2004 und BP Neustadt 50-70, 2004, dargestellt.

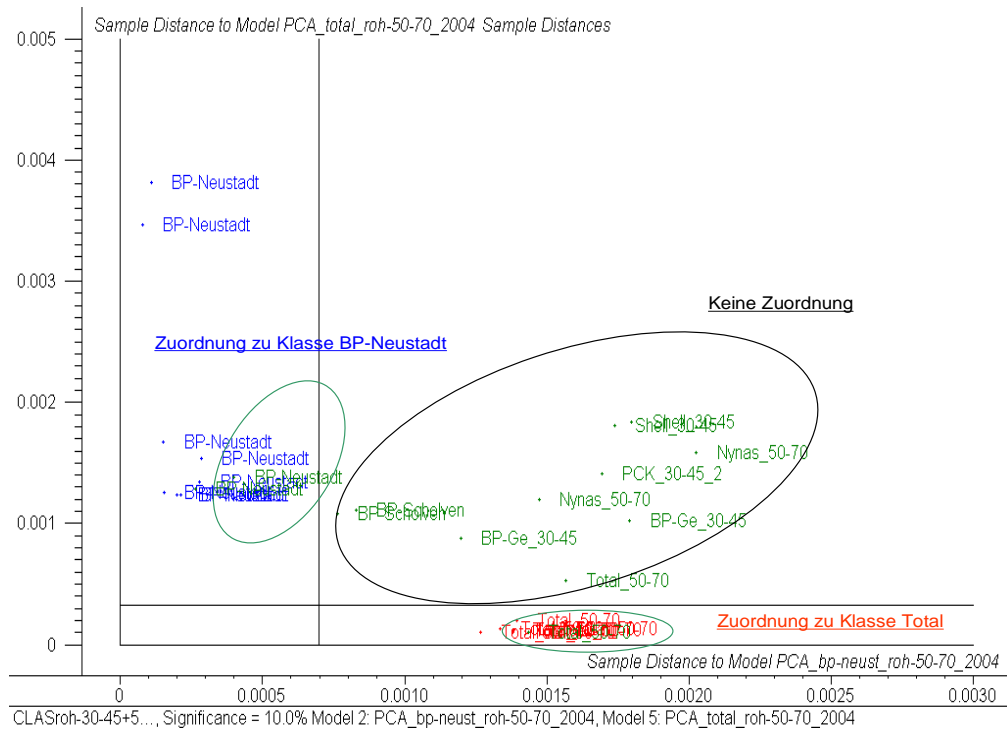


Abb. 35 SIMCA-Modell (Coomans-Plot) zur Diskriminierung des Testsatzes (s. Tab. 13)

Tab. 13 SIMCA-Diskriminierung für den Testsatz auf Basis verschiedener PCA-Modelle  
Bitumen 50-70, 2004

Sample	PCA bp-Neustadt 50-70_2004	PCA_bp- Scholven- 50-70_2004	PCA_Nynas- 50-70_2004	PCA_Total- 50-70_2004
BP-Ge_30-45_2006_5				
PCK_30-45_2006_1				
Shell_30-45_2006_1				
Shell_30-45_2006_5				
BP-Neustadt_ 50-70_2004_1	*	*		
		(keine eindeutige Zuordnung)		
BP-Neustadt_ 50-70_2004_5	*			
BP-Scholven_ 50-70_2004_1		*		
BP-Scholven_ 50-70_2004_5		*		
Nynas_50-70_2004_1			*	
Nynas_50-70_2004_5			*	
Total_50-70_2004_1				nicht zugeordnet
Total_50-70_2004_5				*

Gruppe 2

Produktionsjahr 2006, Bitumensorte 30-45

BP (Gelsenkirchen)

Venezuela

PCK

Russland Blend

Shell

(unbekannt)

Auch hier beschreibt das PCA Modell mit den ersten drei Hauptkomponenten die X-Varianz des Systems zu 95% (Abb. 36).

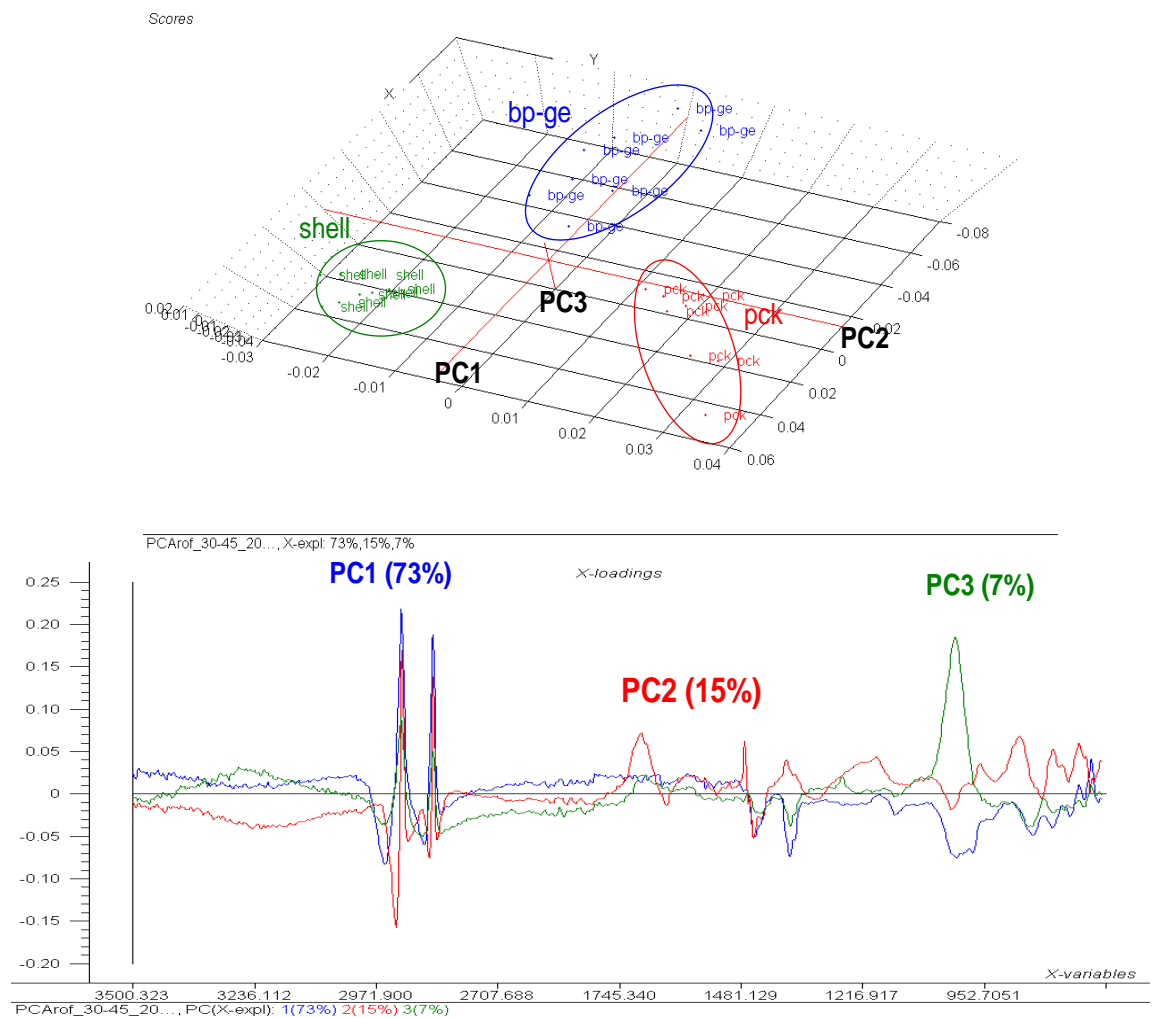


Abb. 36 Darstellung des 3D-Score- (oben) und Loadings-Plots der ersten drei Faktoren (unten) für die Gruppe Bitumen 30-45, 2006



## 4.2.3 Diskriminierung nach Herstellungsjahr (Herstellungsverfahren)

Die Bitumengruppen wurden nach Sorten eingeteilt und nach gleichem Hersteller geordnet, um mögliche Fehlerquellen (unter Annahme der gleichen Herkunft des Rohöls, und des gleichen Produktionsverfahrens) auszuschließen.

Eine Studie zur Kurzzeit- und Langzeitalterung polymermodifizierter Bitumen (durch Simulation der thermischen Beanspruchung von der Herstellung bis zum Einbau und zur Verdichtung des Asphaltes bzw. durch Simulation der Alterung von der Herstellung der Asphaltstraße bis zu einer geschätzten Liegezeit von acht Jahren) belegt, dass bei polymermodifiziertem Bitumen [31] die kleinen, für die industrielle Anwendung unwesentlichen oxidativen Veränderungen auf die Art, die Struktur und den Gehalt der Polymere zurückzuführen sind.

Am Beispiel der Bitumenmischungen Total 50-70 2003 und Total 50-70 2005 mit 1% w/w Montanwachs und deren unterschiedliche Absorptionen im Bereich  $1750\text{ cm}^{-1}$  –  $1650\text{ cm}^{-1}$  ließ sich feststellen, dass die bei  $1707\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 37 (●)) für Bitumen 2003 detektierte Absorptionsbande im Fall des Bitumens 2005 nicht vorhanden ist und nicht einer Montanwachsabsorption zugeordnet werden kann (Abb. 37, grün).

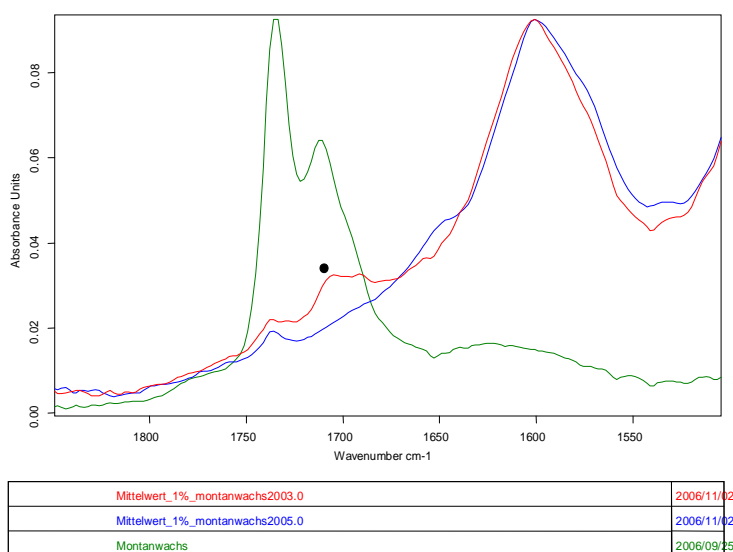


Abb. 37 Vergleich der FT-IR/ATR-Spektren der 1% w/w Montanwachs/Bitumen-Abmischungen aus 2003 (rot) und 2005 (blau) mit dem FT-IR/ATR-Spektrum von reinem Montanwachs (grün)

Die spektroskopisch detektierten Veränderungen können als Folge des geänderten Herstellungsverfahrens, einer anderen Rohölquelle oder aber aufgrund der im Zeitraum von zwei Jahren aufgetretenen Bitumenalterung betrachtet werden [32].

Es ist jedoch möglich, auch diese kleinen Unterschiede (Abb. 37) mit Hilfe der FT-IR-Spektroskopie und chemometrischer Verfahren zu detektieren und auszuwerten.

Für weitere Untersuchungen bezüglich dieser Diskriminierungsmöglichkeiten wurden folgende Bitumenprobensätze zusammengestellt:

#### Gruppe 1 Bitumensorte 30-45

VEBA (BP)	1999
VEBA	2002
VEBA	ohne Angabe des Datums (o. D.)

#### Gruppe 2 Bitumensorte 50-70

VEBA(BP)	ohne Angabe des Datums (o. D.)
BP	2004
BP	2006

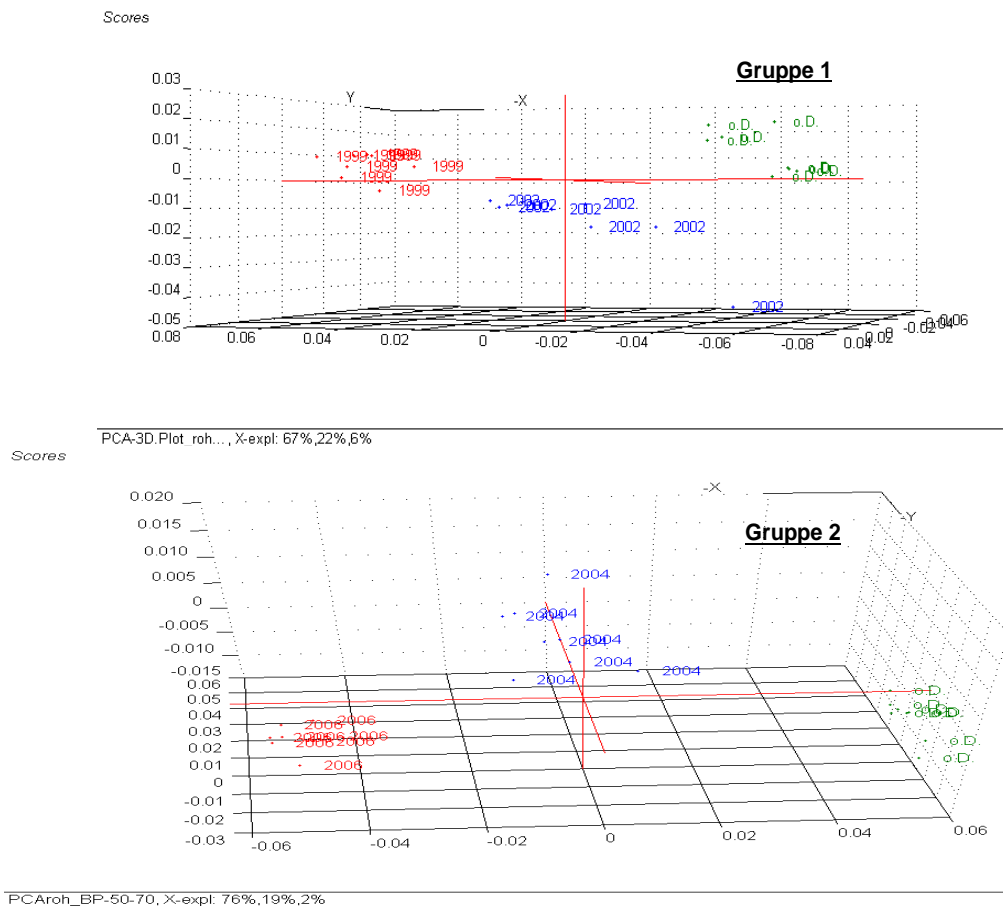


Abb. 38 Graphische Darstellung der 3D-Score-Plots der PCA-Modelle für die Gruppe 1 (oben) und Gruppe 2 (unten)

Die Score-Plots der PCA-Analyse für beide Gruppen (Abb. 38) zeigen eine sehr gute Clustering der verschiedenen Typen. Wenn auch die Diskriminierung der Bitumensorte 30-45 (Abb. 38, oben) im Hinblick auf die Alterung nur mit Vorsicht betrachtet werden kann (eine Variation des Herstellungsverfahrens ist nicht ausgeschlossen), so könnte doch die gute Trennung der Gruppe 2 (Abb. 38, unten) eindeutig auf die Alterung des Bitumens zurückgeführt werden, da keine Additive enthalten sind und nach Angabe des Herstellers das Destillationsverfahren und die Rohölprovenienz für Bitumen bei der Raffinerie BP seit 2002 nicht geändert wurden. Unter anderem kann in diesem Fall die Strukturalterung (Syneräse und Veränderungen des kolloid-dispersen Zustandes) dafür verantwortlich sein [32]. An dieser Stelle muss noch eine mögliche Fehlerquelle bei der Alterungsbestimmung von Bitumen erwähnt werden: das Blending verschiedener Rohöle bei der Bindemittelproduktion. Wenn auch das Destillationsverfahren in einigen Jahren nicht geändert worden war, kann es durch das qualitätsbezogene Vermischen verschiedener asphaltenreicher Rohöle zur Veränderungen der Absorptionen im MIR Bereich führen. Die Bestimmung von Spurenelemente wie Vanadium (V) und Nickel (Ni) gibt Auskunft über die Provenienz des Rohöles, denn beide Elemente stammen vorwiegend aus der Erdölgenese und sind in Form von Phorphyrinverbindungen vorhanden. Der Quotient beider Komponenten ist praktisch „bohrlochspezifisch“ [33]. Mit Hilfe der HR-CS AAS (High Resolution Continuum Source Atom Absorption Spectroscopy) und Atomisierung im Graphitrohrföfen (GF AAS) wurde es möglich nicht nur die thermisch stabilen sondern auch die oberhalb Pyrolysetemperaturen (400 °C) flüchtigen V/Ni – Verbindungen zu detektieren.

Die Bestimmung der Spurenelemente der gegebenen Bitumenproben BP 50-70 2004, VEBA o. Datum und BP 2006 (Gruppe 2) im Laboratorium bei BAST (Bergisch-Gladbach) haben die in Tab. 14 zusammengefassten Analysenergebnisse geliefert.

Tab. 14 Analysenergebnisse der Metall-Spurenkomponenten in Bitumen

Probe	Cr [mg/kg]	Mg[mg/kg]	Ni [mg/kg]	V [mg/kg]	Ni/V	Fe [mg/kg]
BP 50-70 2004	2,74	2,67	97,33	713,7	0,136	34,58
BP 50-70 2006	< 2,00	2,58	111,5	963,9	0,116	14,32
VEBA o. Datum	< 2,00	2,69	87,65	263,7	0,336	60,21

Der Tab. 14 ist zu entnehmen, dass die Daten für Probe VEBA sehr starke Unterschiede aufweisen. „Veba o. Datum“ gehört definitiv nicht zum Vencrude Bitumen (besonders „schweres Rohöl aus Venezuela). BP 50/70 2004 ist offensichtlich ein Blend aus einem großen Anteil Vencrude und einem Anteil aus Middle East oder Russland. BP 50/70 2006 ist der Rohölquelle Vencrude zuzuweisen.

#### 4.2.4 Diskriminierung nach Penetrationswert (Nadelpenetration DIN EN 1426)

Die Klassifizierung der verschiedenen Bitumensorten wird hauptsächlich mit ihren Härte- und Plastizitätseigenschaften in Verbindung gebracht. Nach DIN EN 1426 wird die Sortenbezeichnung eines Bitumens anhand des Nadelpenetrationsverfahrens festgelegt (s. Kap. 3.2.5) Für die Diskriminierung wurden die Bitumen verschiedener Sorten aber des gleichen Herstellungsjahres (2006) und der gleichen Provenienz (Russ. Blend) ausgewählt:

MBW Bitumen	10-25
PCK Bitumen	30-45
MBW Bitumen	70-100

Das PCA-Modell basierend auf 38 Spektren dieser Proben ist in der Abb. 39 dargestellt.

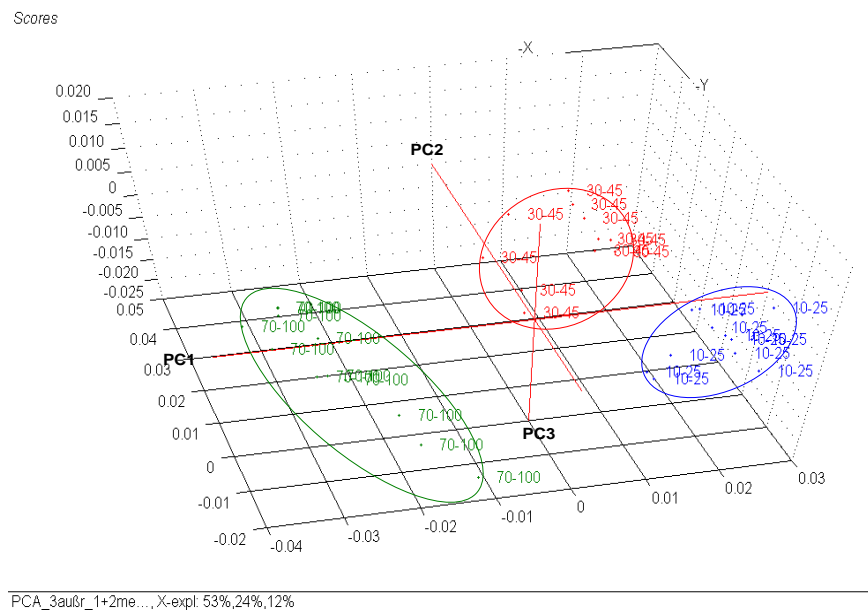


Abb. 39 PCA-Score-Plot von Russ.-Blend-Bitumen verschiedener Penetrationswerte

Die für Bitumen charakteristischen Größen wie Penetrationswert und Viskosität gehören zu sog. nichtlinearen Eigenschaften. Dies kann durch die viskoelastischen Eigenschaften des Bitumens und durch sein rheologisches Verhalten als nicht-Newtonsche Flüssigkeit erklärt

werden [34, 46]. Die Viskosität einer Newtonschen Flüssigkeit ändert sich nicht beim Fließen und die Scherspannung  $\tau$  steht in einem linearen Zusammenhang mit der Scherrate ( $\dot{\gamma}$ )

$$\eta = \tau / \dot{\gamma} \quad (\text{Gl. 20})$$

$\eta$  – dynamische Viskosität [Pa·s]

$\dot{\gamma}$  – Scherrate [ $\text{s}^{-1}$ ]

$$\dot{\gamma} = dv / dh = \text{const} \quad (\text{Gl. 21})$$

$v$  – Geschwindigkeit des Laminarflusses (Schichtenströmung) [m/s]

$h$  – Schichtdicke [m]

Bei der nicht-Newtonschen Flüssigkeit ist das Verhältnis zwischen Scherspannung und Scherrate dagegen nichtlinear. Einige Studien belegen, dass die Auftragung der Scherspannung gegen die Scherrate eine Kurve ergibt, aus der die Strukturviskosität  $\eta_a$  nach der Formel in Gl. 22 errechnet werden kann und damit in einem nichtlinearen Zusammenhang mit der Scherrate  $\dot{\gamma}$  steht [34, 46].

$$\eta_a = \alpha \dot{\gamma}^{n-1} \quad (\text{Gl. 22})$$

$\alpha, n$  – Materialkonstanten (für Wasser  $n = 1$ )

Außerdem kann die komplexe Struktur von Bitumen, (u. a. Mizellbildung von Asphaltenen) einen direkten Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften und das nicht-Newton'sche Fließverhalten ausüben (s. Kap. 2.2.4). Darauf basierend ist bei den physikalisch-chemischen Parametern von Bitumen, wie Penetrationswert oder Viskosität, eine nichtlineare Abhängigkeit der spektroskopischen Daten von Bedeutung und sie sollte mit Hilfe logarithmischer Transformationen berücksichtigt werden.

Ein weiterer Versuch einer PLS-Kalibration basierte nicht nur auf Penetrationswerten, sondern auf Chargendifferenzen. Die in diesem Zusammenhang von der BP Raffinerie zur Verfügung gestellten Proben waren Entnahmemuster unterschiedlicher Quartale in 2006 und 2007. Die von der Raffinerie gemachten Angaben bestätigten, dass die nach gleichem Verfahren hergestellten (gleiche Rohölquelle) Bitumenproben verschiedene Penetrationswerte besitzen. Der zusammengestellte Kalibrationssatz für das PLS-Modell erfüllt folgende Kriterien:

- gleiche Provenienz

- vergleichbares Herstellungsverfahren
- ähnliche Herstellungszeit
- vom Hersteller angegebene experimentell bestimmte Penetrationswerte (DIN EN 1426) (Tab. 15)

Tab. 15 Verschiedene Bitumen, ihre Penetrationswerte und deren Logarithmen

Bitumen	Penetrationswerte [1/10mm]	ln-Penetrationswerte (ln-Grenzwerte)
Bitumen 10-25	17	2,83 (2,30-3,22)
Bitumen 30-45	34	3,53 (3,40-3,80)
Bitumen 50-70	53	3,97 (3,91-4,25)
Bitumen 50-70	62	4,13 (3,91-4,25)
Bitumen 160-220	182	5,20 (5,07-5,39)

NIR-spektroskopische Studien zu Bitumen belegen, dass die Bestimmung der Penetrationswerte unter Anwendung des natürlichen Logarithmus zu kleineren Vorhersagefehlern führt [35, 36].

Daher wurden zum Vergleich PLS-Kalibrationen mit den Penetrationswerten und mit dem natürlichen Logarithmus dieser Penetrationswerte erstellt.

In der Tab. 16 sind die charakteristischen PLS-Modellparameter zum Vergleich gegenübergestellt.

Tab. 16 Vergleich der Modellparameter für die Penetrationswerte und deren Logarithmen von BP Bitumen

Modellparameter	Modell „Penetrationswert“		Modell „ln-Penetrationswert“	
	Kalibration	Validation	Kalibration	Validation
Faktorenzahl	3		3	
RMSE	6,797 $\ln(6,797)=1,916$	10,605 $\ln(10,605)=2,361$	0,0921	0,1178
Ø Prediction	48,753 [1/10 mm] ( $\ln(48,753)=3,89$ )		3,94	
Ø Deviation	18,364 [1/10 mm] ( $\ln(18,364)=2,91$ )		0,212	

Der Tab. 16 ist zu entnehmen, dass die Modellparameter bei Anwendung der ln-Penetrationswerte (grün) bessere Ergebnisse liefern.

Als Testprobe wurde ein BP Bitumen 50-70, 2006 unbekannten Penetrationswertes eingesetzt. Die Mittelwerte der Prediction und der Deviation für fünf Wiederholungsmessungen dieser Probe sind ebenfalls in der Tab. 16 dargestellt. Die Testprobe ist mit dem Penetrationswert  $51,41 \pm 1,24$  [0,1 mm] als Bitumen 50-70 zu identifizieren.

#### 4.2.5 Untersuchung der Komponente Asphamin

Asphamin (Handelsname: aspha-min<sup>®</sup>) ist ein anorganisches Zeolithadditiv, das seit den 90er Jahren nicht nur in Deutschland, sondern auch weltweit bei der Herstellung von Niedrigtemperatur-Asphalt (NTA) eingesetzt wird. Das Feingranulat enthält bis zu 21 % Gewichtsanteil Kristallwasser und besitzt eine feinporige Struktur.

Laut Sicherheitsdatenblatt des Herstellers werden dem Asphaltmischgut nur 0,2 -0,3% w/w Asphamin zugesetzt. Durch die Zugabe des Additivs in das minder erhitzte Mineralgemisch bei gleichzeitigem Eindüsen von Bindemittel wird gezielt feindisperser Wasserdampf frei. Dies führt zu einer Volumenerhöhung des Bindemittels. Dadurch erhält das temperaturabgesenkte Asphaltmischgut ein Verdichtungsvermögen, das ansonsten nur bei höherer Temperatur zu erzielen wäre. Dies ermöglicht, bei geringerem Energieverbrauch den Ausstoß von Kohlendioxid, Stickstoffoxiden und flüchtigen organischen Bestandteilen erheblich zu reduzieren.

Synthetische Zeolithe werden aus stark alkalischen, wässrigen Lösungen von Silicium- und Aluminiumverbindungen dargestellt. Als reaktionsfähige Ausgangsstoffe kommen dabei zum Beispiel Natriumwasserglas ( $\text{Na}_2\text{O} \times n\text{SiO}_2$ ), Kieselgel (kolloide Kieselsäure) oder Kieselsäure ( $\text{SiO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$ ) als Siliciumquelle und Aluminiumhydroxid ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) oder andere Aluminiumsalze als Aluminiumquelle zum Einsatz.

Asphamin ist ein weißes, hydrothermal kristallisiertes, nicht wasserlösliches Natrium-Aluminium-Silikat. Seine signifikanten IR-Absorptionen sind in der Abb. 40 zu sehen.

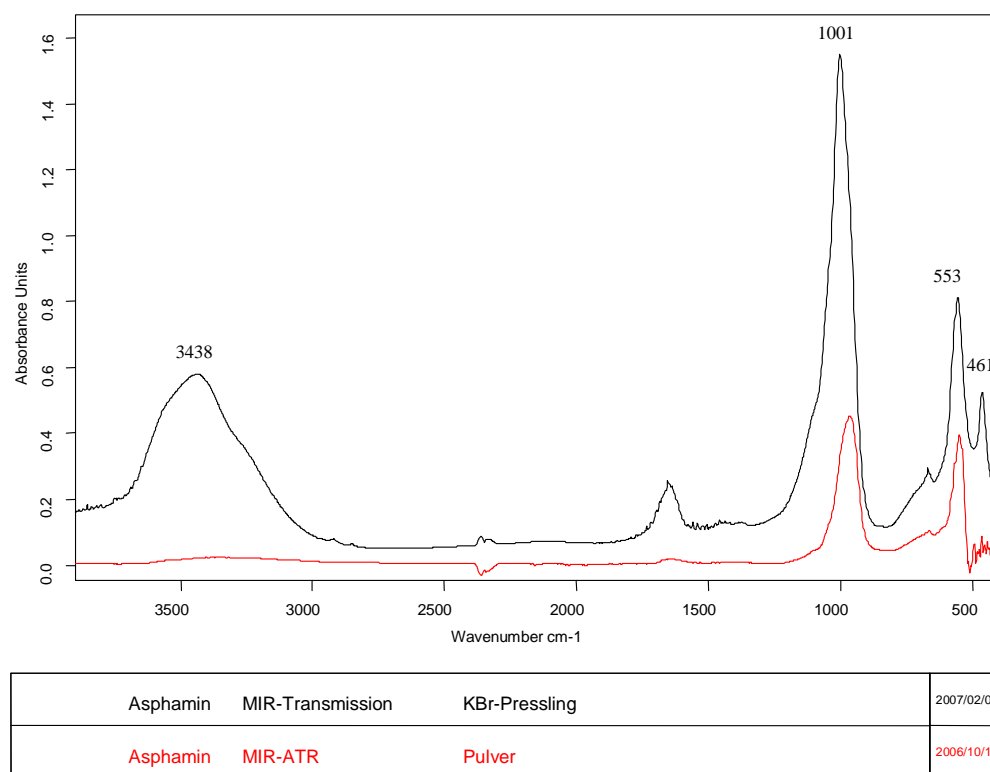


Abb. 40 KBr-Transmissions- und ATR-Spektrum von Asphamin.

Die Methode der KBr-Tabletten Transmissionsspektroskopie ist eine der am häufigsten eingesetzten IR-spektroskopischen Messmethoden. Dabei wird die Probe vorbereitet, indem die Festsubstanz mit der ca. 100-fachen Menge Kaliumbromid (KBr) in einer kleinen Achat-Reibschale innig vermischt und anschließend in einer hydraulischen Presse unter Vakuum zu einer KBr-Tablette (Pressling) gepresst wird [4].

Das KBr-Transmissionsspektrum von Asphamin (Abb. 40, schwarz) zeigt eine für Kristallwasser in der zu untersuchenden Substanz und Wasserspuren im KBr-Pressling charakteristische, breite Absorptionsbande bei  $3438\text{ cm}^{-1}$  und eine schwache Bande im Bereich  $1640\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ . Die Streck- und Deformationsschwingungen der Si-O Funktionalitäten sind bei  $1001\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $553\text{ cm}^{-1}$  und  $461\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten.

Das Additiv Asphamin wurde mit Referenzbitumen BP 50-70 in Konzentrationen von 1% bis 5% w/w vermischt. Die Abb. 41 zeigt die FT-IR/ATR-Mittelwertspektren der fünf Abmischungen verschiedener Konzentration.



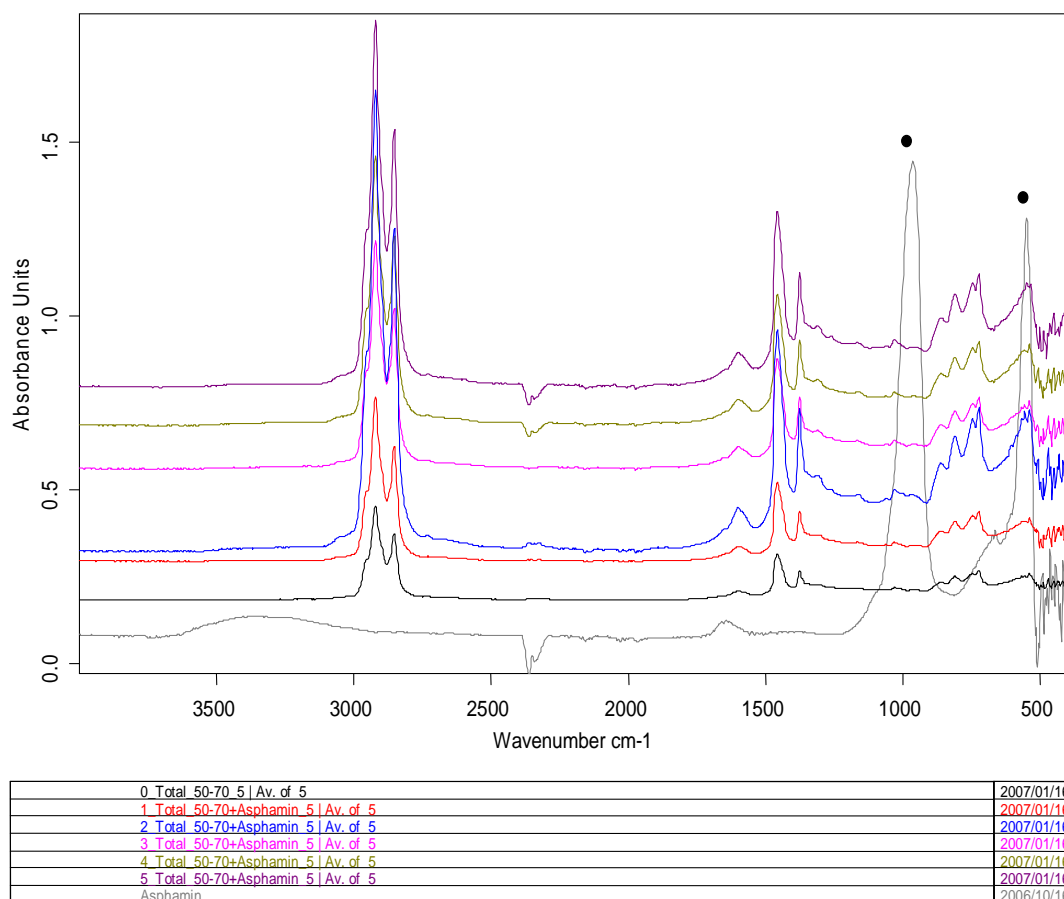


Abb. 41 FT-IR/ATR-Mittelwertspektren verschiedener Mischungen Asphamin + Bitumen und Referenzspektrum von Asphamin (grau, unten).

Die deutlich ausgeprägten Absorptionen bei  $965\text{ cm}^{-1}$  und  $553\text{ cm}^{-1}$  (●) im FT-IR/ATR-Referenzspektrum Asphamin (Abb. 41, grau) sind in den Spektren der Bitumenabmischungen nicht zu detektieren. Dies könnte auf eine nicht ausreichende Eindringtiefe der IR-Strahlung bei der ATR-Technik zurückzuführen sein. Durch seine feinporöse Struktur werden Asphaminpartikeln sehr dicht von Bitumen umhüllt, so dass die Detektion des anorganischen Anteiles auch bei hohen Konzentrationen nicht möglich ist.

Der Einsatz anderer schwingungsspektroskopischer Techniken, wie NIR- und Raman-Spektroskopie hat ebenfalls keine Detektion signifikanter Absorptionsbanden der Komponente Asphamin geliefert.

Ein weiterer Versuch Asphamin in einer 3% w/w Mischung mit Bitumen zu detektieren, wurde mittels TGA/FTIR-Kopplung versucht (TGA: Thermogravimetrische Analyse). Dieses Verfahren beruht auf der Messung von Massenänderungen einer Analysenprobe in Abhängigkeit von der Temperatur, die nach einem vorgegebenen Aufheizprogramm erhöht wird. Eine

Kopplung mit der Gaszelle eines FT-IR-Gerätes erlaubt den Verlauf der Zersetzung spektroskopisch zu verfolgen, indem in bestimmten Zeitintervallen die Absorptionsspektren der entstehenden Gase aufgenommen werden.

Eine Referenzbitumenprobe und eine 3% w/w Asphamin-Bitumenprobe wurden bis auf 720 °C in N<sub>2</sub> – Atmosphäre zersetzt und die entstandenen Gase IR-spektroskopisch registriert.

Die in der Abb. 42 dargestellten Absorptionsspektren bei 463 °C und bei der Endtemperatur 719 °C zeigen den Vergleich zwischen der Bitumen Referenzprobe und der Bitumen-Mischung.

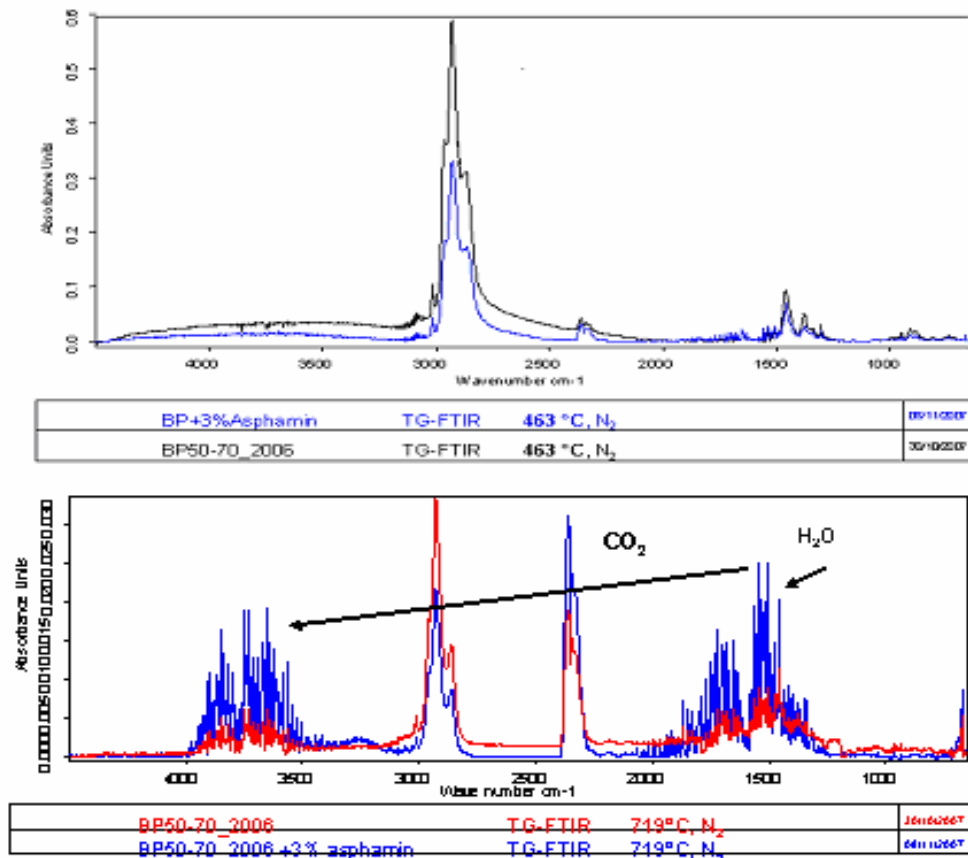


Abb. 42 TGA/FTIR Spektren von Referenzbitumen und Referenzbitumen + 3% w/w Asphamin bei 463°C (oben) und 719°C (unten)

Aufgrund ihrer anorganischen Natur zersetzt sich die Asphaminkomponente bei Temperaturen bis 720 °C nicht.

Der unterschiedliche Massenverlust, bzw. die detektierte Restmasse könnten aber als Kriterium für die Bestimmung des anorganischen Additivanteiles in der Bitumen-Mischung dienen:

BP 50-70_2006	20,6%
BP 50-70_2006 + 3% Asphamin	24%
Restmassendifferenz	3,4%

## 5 NIR Spektroskopie

### 5.1 Allgemeines

Der Versuch leichtere Petroleumfraktionen ( $30^{\circ}\text{C} - 370^{\circ}\text{C}$ ) mit der NIR-Spektroskopie in Kombination mit einer Hauptkomponentenanalyse (PCA) zu bestimmen, hat bewiesen, dass auch kleine Absorptionsdifferenzen die Erkennung und Zuordnung der Produkte gewährleisten (Abb. 43) [38]. Ergebnisse dieser Studie haben gezeigt, dass die typischen Rohöldestillationsprodukte leichter Fraktionen, wie additivfreie Destillationsbenzine (light straight-run (LSR), naphta), Kerosin Benzin (light gas oil (LGO)), Motorbenzin (gasoline) und Diesel, mit hoher Präzision identifiziert und klassifiziert werden können (Tab. 17)

Tab.17 NIR-spektroskopisch identifizierte leichte Destillationsfraktionen [38]

Fraktion	C-Atome	Dest. Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]
Leichtbenzin (LSR)	$\text{C}_5 - \text{C}_7$	30 – 75
Rohbenzin (naphta)	$\text{C}_6 - \text{C}_{10}$	75 – 190
Kerosin	$\text{C}_9 - \text{C}_{15}$	190 – 250
Benzin (LGO)	$\text{C}_{13} - \text{C}_{18}$	250 – 350
Motorbenzin (gasoline)	$\text{C}_5 - \text{C}_{12}$	30 – 210
Diesel	$\text{C}_{11} - \text{C}_{21}$	200 - 370

Insgesamt wurden 372 Proben von Rohöldestillationsprodukten spektroskopisch analysiert. Als Basis zur weiteren chemometrischen Auswertung wurde in diesem Fall nur der Spektralbereich von  $9000\text{ cm}^{-1} - 6200\text{ cm}^{-1}$  ( $1111\text{ nm} - 1613\text{ nm}$ ) angewendet, wobei sehr deutlich systematische Absorptionen von  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ - Gruppen festgestellt wurden (Abb. 43)

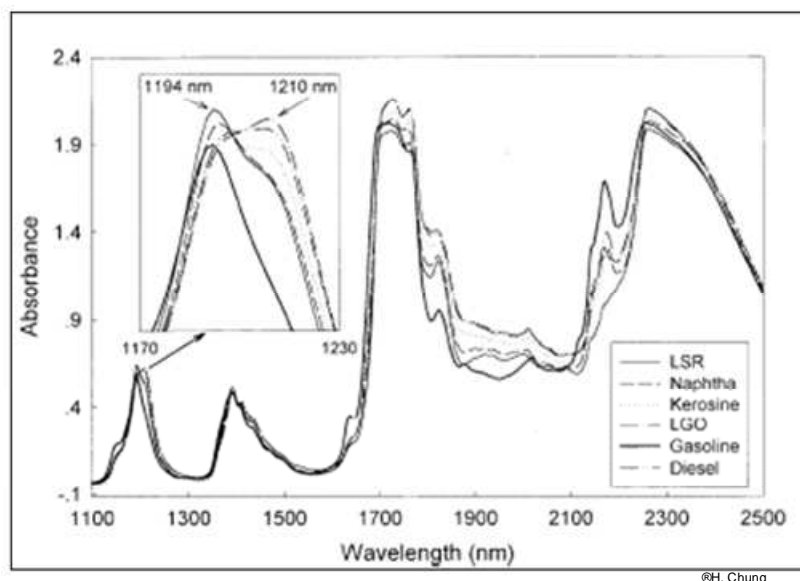


Abb. 43 Absorptionsunterschiede und Bandenverschiebungen in den NIR-Spektren der Rohölleichtprodukte [38].

Während die o. g. NIR spektroskopische Identifizierungsmethode sich als eine rasche Qualitätssicherungsmaßnahme bei leichteren Rohölprodukten erwiesen hat, belegt eine andere Studie (Norwegian University of Science and Technology (NTNU), Trondheim) von Rohölprodukten, dass nicht nur qualitative Eigenschaften der Destillate bestimmt werden können, sondern auch die quantitative Bestimmung nach SARA-Fractionen (Paraffin-, Harz-, Asphaltengehalt, Aromaten (Kap. 3.2.3)) mit der NIR-Spektroskopie durchgeführt werden kann [39]. Es wurden insgesamt 20 verschiedene Rohölsorten unterschiedlicher Herkunft untersucht. Mit Hilfe der MIR- und NIR-Spektroskopie und deren Kombination mit multivariater Datenauswertung wurde festgestellt, dass diese Methoden für die Bestimmung von Rohölen bezüglich ihrer Paraffin- und Harzanteile, Aromaten und Asphaltene eingesetzt werden können. Die Ergebnisse stimmen gut mit experimentellen Destillationsdaten überein und liefern eine gute Vorhersage unbekannter Proben mit einem RMSEP von 2,82% w/w für die Paraffinfraktion bis 0,44% w/w für Asphaltfraktion [39].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Bitumensorten und ihre Mischungen mit Paraffinadditiven ebenfalls NIR-spektroskopisch mit Hilfe der Reflexions- und

Transmissionsmethoden untersucht. Die ersten Versuche zum Einsatz der NIR-Spektroskopie haben gezeigt, dass es bei Einhaltung eines bestimmten Probenvorbereitungsverfahrens durchaus möglich ist, analoge analytische Untersuchungen auch im weniger selektiven NIR-Spektralbereich durchzuführen. Im Hinblick auf die robustere Gerätetechnik und die fortgeschrittene Miniaturisierung bietet sich damit ein Verfahren an, ggf. vor Ort bzw. “on the road” Messungen zur zeitnahen Bewertung von Bitumenmischungen durchzuführen.

## 5.2 Probenpräparation

Während bei den FT-IR/ATR Untersuchungen keine spezielle Probenpräparation erforderlich war, erwies sich die NIR-Messtechnik diesbezüglich als viel anspruchsvollere Methode. Die ersten Versuche, eine stabile und zuverlässige Spektrenreproduzierbarkeit durch direkte Messung mit der NIR-Sonde in der Mischdose zu erzielen, scheiterten an der undefinierten Eindringtiefe bzw. Variation der Streuung der NIR-Strahlung (Abb. 44)

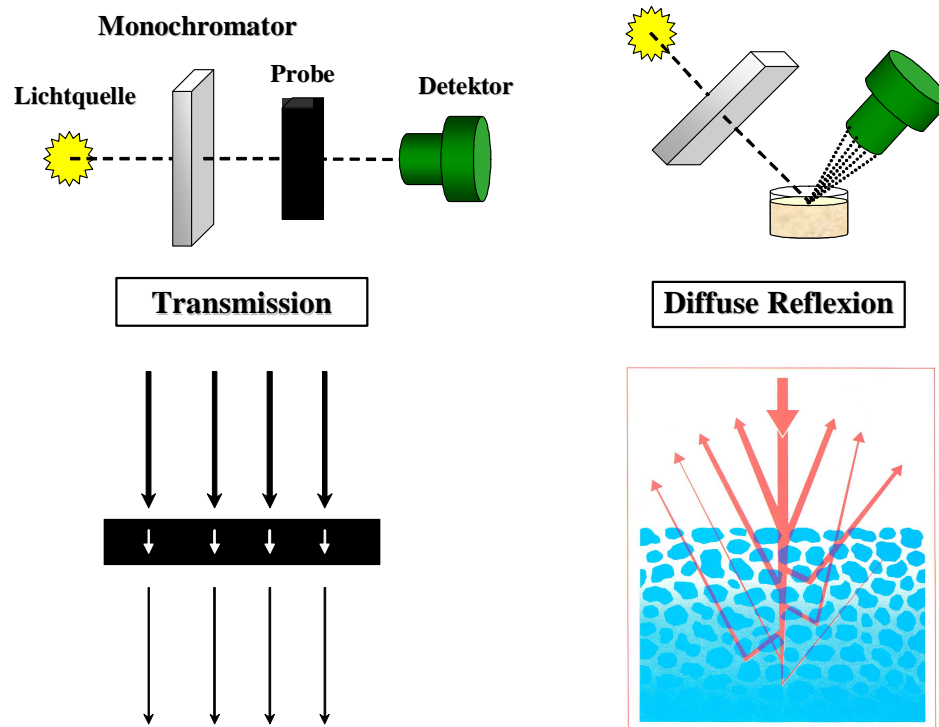


Abb. 44 NIR Strahlengang bei Messungen in Transmission und in diffuser Reflexion

Eine Gruppe norwegischer Wissenschaftler (NTNU, Trondheim) hat für NIR spektroskopische Untersuchungen verschiedener Rohöle und deren Fraktionen folgende Probenpräparation angewendet: eine 0,16 mm dicke Teflonfolie mit einer 10 mm großen Öffnung wurde auf

eine mit Kupfer von unten beschichtete Glasplatte gelegt. Die bis auf 60°C aufgewärmte Rohölprobe wurde dann in die Öffnung positioniert, abgekühlt und mit einer eng an der Probe befestigten 5 mm Saphir-Sonde im Modus der diffusen Reflexion gemessen. Um die Streuung der Messergebnisse zu verringern, wurde die Weglänge der NIR Strahlung in der Probe auf 0,32 mm festgelegt [39] (Abb. 47).

Für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchzuführenden NIR Messungen sollte eine möglichst einfache Probenpräparation entwickelt werden. Die Vorversuche zur Bestimmung der optimalen Schichtdicke der Bitumenprobe, sind in der Abb. 45 dargestellt.

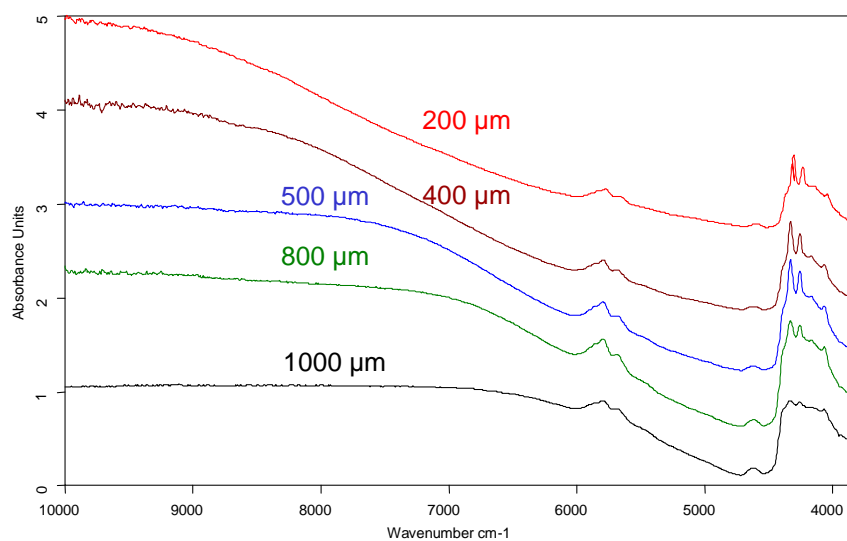


Abb. 45 Diffuse Reflexionsspektren verschiedener Bitumenschichtdicken

Aufgrund des Spektralverlaufes im Wellenzahlbereich  $4000\text{ cm}^{-1}$  –  $4500\text{ cm}^{-1}$  wurde die Bitumenschichtdicke  $200\text{ }\mu\text{m}$  für die weiteren Untersuchungen festgelegt.

Um eine konstante Schichtdicke sowohl für die Transmissions- als auch die Reflexionsmessungen zu erreichen, wurden einfache Objektträger (Dicke 1mm) gewählt, aus denen mit Hilfe eines speziell angefertigten manuellen Presswerkzeuges die so genannten „Bitumen/Glas-Sandwiches“ gefertigt wurden (Abb. 46).

Mit Hilfe der Sonderanfertigung von Metall - Spacern (Dicke 0,2 mm) und 1,2 mm tiefen Einschnitten im Kunststoffpresswerkzeug (Plexiglas) für die Objektträger und die Spacer konnten aus zwei Objektträgern und den aufgewärmten, dreifach positionierten Bitumenproben Messobjekte hergestellt werden, die dann sowohl für die Transmissions- als auch die Re-

flexionsmessungen eingesetzt wurden (Abb. 46). Von jeder so angefertigten Bitumenprobe wurden sechs Spektren aufgenommen (drei „Bitumenpunkte“ von beiden Seiten).

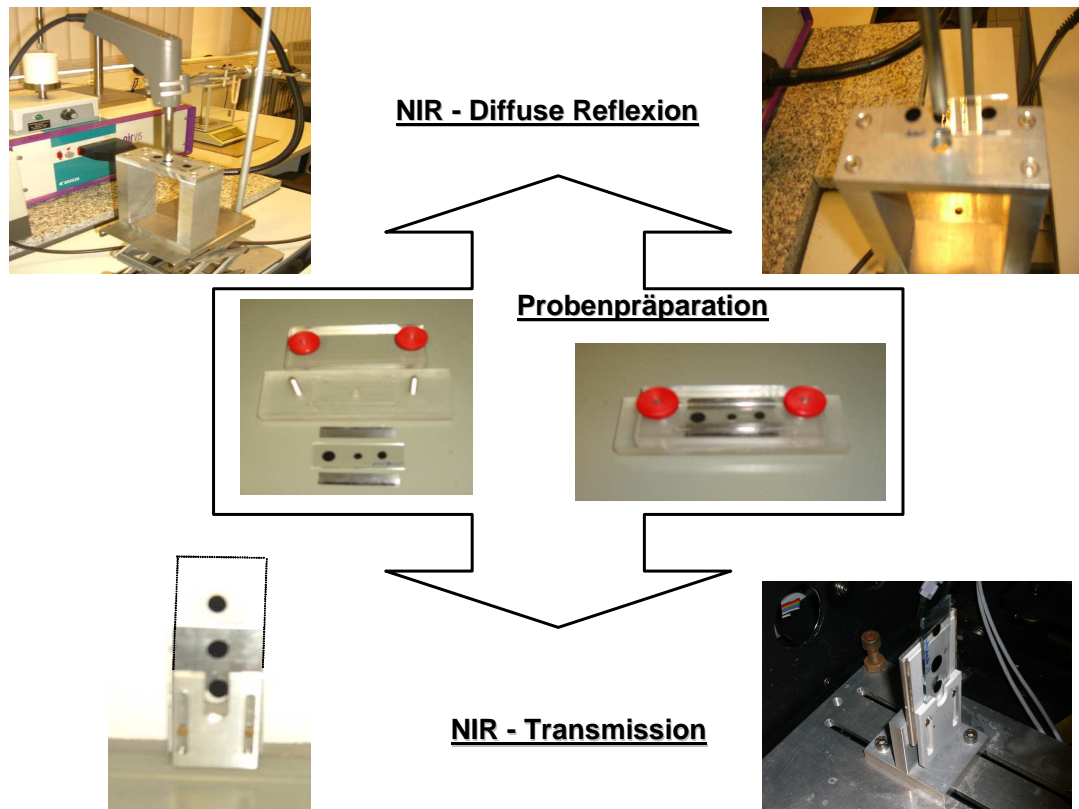


Abb. 46 Probenpräparation für die NIR-spektroskopischen Untersuchungen der Bitumenproben

Die Abb. 47 stellt den Aufbau des Messverfahrens im Transreflexionsmodus der oben genannten norwegischen Untersuchungen [39] dem bei der vorliegenden Arbeit angewendeten Messverfahren der „Glas/Bitumen-Sandwiches“ im Modus der diffusen Reflexion gegenüber. Um ausschließlich die reflektierte Strahlung in der Bitumenschicht zu detektieren, wurde die Öffnung im Probenhalter frei gelassen, damit die transmittierte Strahlung verloren geht.

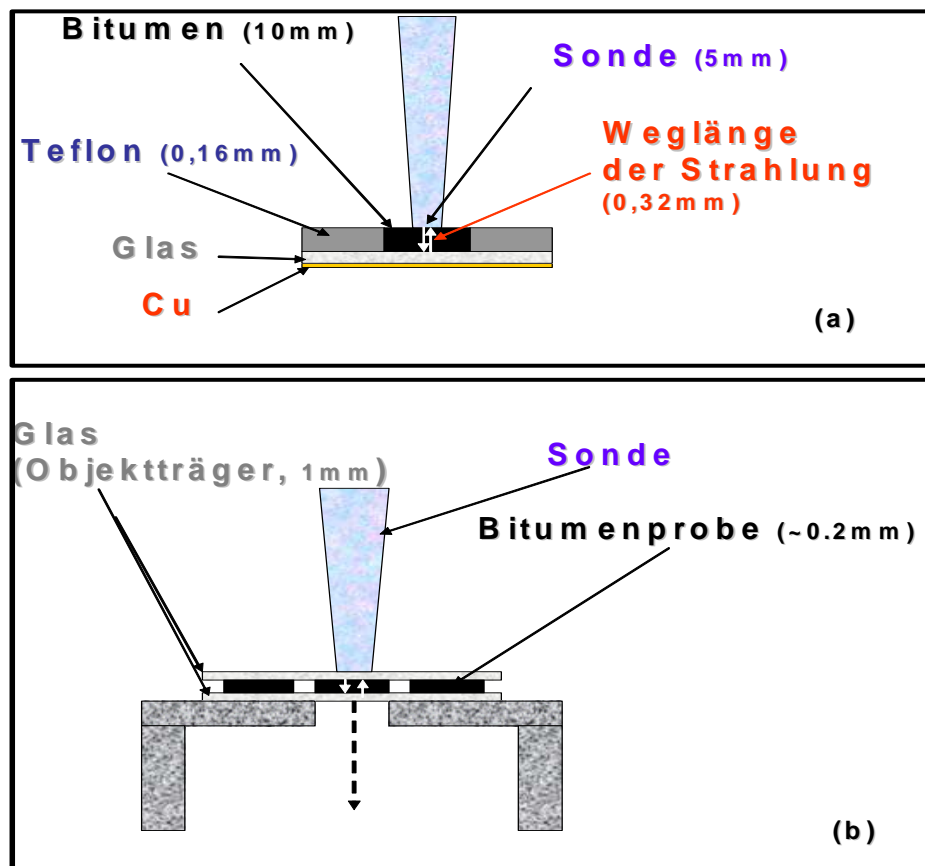


Abb. 47 Vergleich der Messverfahren (a) (Norwegen [39]) und (b) (vorliegende Arbeit) im NIR Reflexionsmodus.

Bei der Durchstrahlung einer Luftschicht der Schichtdicke  $d$  mit der Brechzahl  $n$  tritt Interferenz zwischen dem durchgelassenen und den mehrfach reflektierten Strahlen auf (Abb. 48)

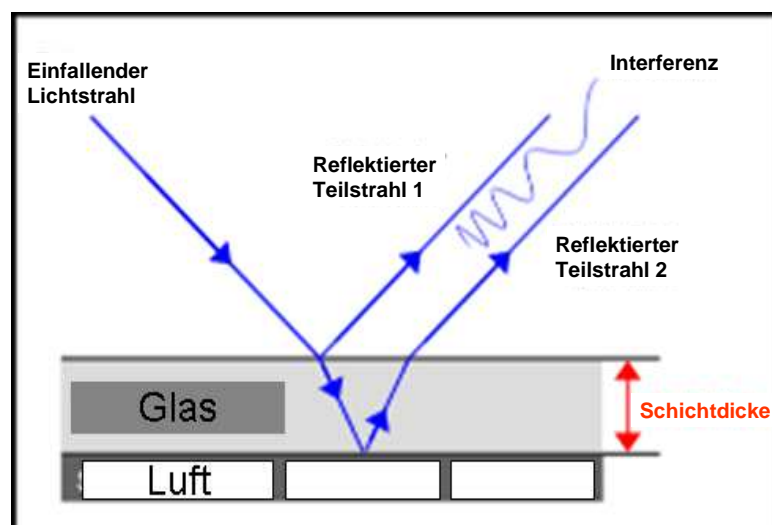


Abb. 48 Strahlenverlauf in einem „Glas-Luft-Glas“-Sandwich



Dem Spektrum überlagert sich daher ein Interferenzspektrum, dessen Maxima/Minima auf der Wellenzahlskala regelmäßige Abstände haben. Die Konstanz der Probenschichtdicke zwischen zwei Glasplatten wurde bei mehreren „Glas-Bitumen-Sandwiches“ an der Messposition „Luft“ (nicht mit Bitumen belegte Stelle) nach Gl. 23 berechnet [40].

$$d = \frac{m}{2 \cdot n(\nu_1 - \nu_2)} \quad (\text{Gl. 23})$$

d – Schichtdicke

n – Brechzahl (für Luft 1)

$\nu_n$  – Wellenzahl

m – Anzahl der Interferenzmaxima/-minima zwischen  $\nu_1$  und  $\nu_2$

Die Abweichungen der Schichtdicke von 200  $\mu\text{m}$  betrugen dabei zwischen 0,2% - 5%.

### 5.3 Reflexionsmessungen

Die Technik der diffusen Reflexion wird häufig für Pulver und Feststoffe mit rauer Oberfläche verwendet. Die von der Probe diffus gestreute Strahlung wird dabei in einem möglichst großen Raumwinkel gesammelt. Man kann zwischen zwei Anteilen unterscheiden: ein Teil, der über Oberflächenunebenheiten spiegelnd reflektiert wird, und ein anderer Teil, der in die Probe eindringt, teilweise absorbiert wird und durch Streuprozesse im Innern wieder an die Oberfläche zurückkehrt. Meistens sind beide Reflexionseffekte experimentell nicht zu trennen [40]. Bei Messungen in diffuser Reflexion gilt das Lambert-Beersche Gesetz nicht exakt, weil es keine definierte Schichtdicke gibt. Kubelka und Munk entwickelten eine Theorie zum Strahlungstransport in streuenden Medien, wobei die optischen Eigenschaften der Probe durch zwei Konstanten, den Absorptions- und Streukoeffizienten gegeben sind. Für die quantitative Auswertung wird in der NIR-Praxis die zur Absorbanz analoge Funktion  $\log(1/R)$  („R“ – Reflektanz) verwendet [40].

Die NIR-Messungen im Modus der diffusen Reflexion erfolgen mit dem Spektrometer Vector 22/N der Firma Bruker Optik GmbH (Ettlingen). Eine NIR-Sonde, die über Lichtleiter mit dem Spektrometer verbunden ist, wird plan über einer Bitumenposition des Bitumen/Glas-Sandwiches platziert. Für die Referenzaufnahmen der zugemischten Additive wurden spezielle Messingküvetten für den pulverisierten Stoff verwendet. Alle Proben werden im NIR-

Spektralbereich zwischen  $3000 - 12000 \text{ cm}^{-1}$  vermessen. Die von der Bitumenoberfläche reflektierte Strahlung wird über die in der Sonde befindlichen Lichtleiterkabel zurück zum Spektrometer geleitet. Für ein Spektrum wurden 64 Scans bei einer spektralen Auflösung von  $8 \text{ cm}^{-1}$  akkumuliert. Die NIR-Spektren der Referenzadditive und eines Bitumens 30-45 sind in der Abb. 49 gegenübergestellt.

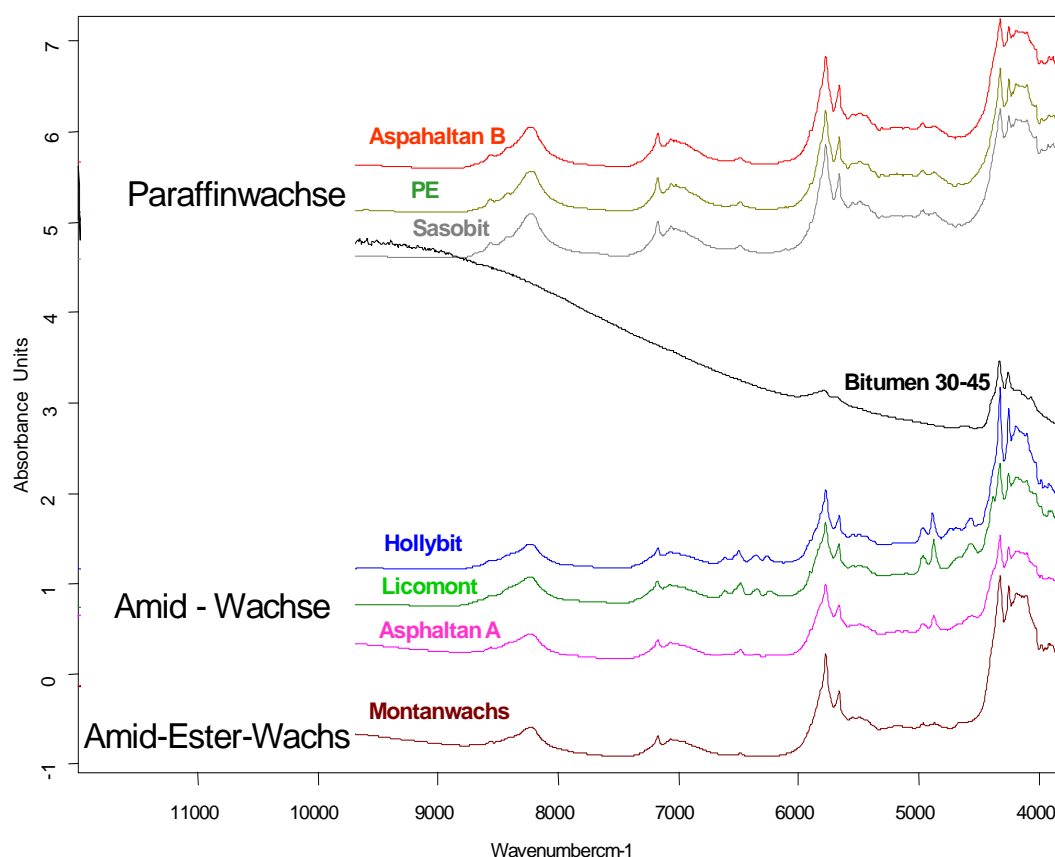


Abb. 49 NIR Spektren von Bitumen 30-45 und der verschiedenen Referenzadditive

Sowohl für die qualitative als auch für die quantitative Bestimmung der Bitumenkomponenten ist der Spektralbereich von  $9000 \text{ cm}^{-1}$  bis  $4000 \text{ cm}^{-1}$  von größter Bedeutung. Die Zuordnung der signifikanten Absorptionen in diesem Bereich für Bitumenkomponenten bezogen auf SARA-Fractionen (Kap.3.2.3) sind in der Tab. 18 zusammengefasst [39].

Tab. 18 Zuordnung der Absorptionsbanden der SARA-Fractionen im NIR-Spektralbereich

Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ] [nm]	Funkt. Gruppe	Schwingungsart	<u>Gesättigte</u> <u>Komponenten</u>
8680 – 8163 1152 – 1225	CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub>	2. Oberton CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub> Streckschwingung	
7353 – 6944 1360 – 1440	CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub> Kombinationsschwingung	
5900 - 5670 1695 – 1765	CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub>	1. Oberton CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub> Streckschwingung	
4000 – 4500 2500 - 2222	CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub> Kombinationsschwingung	
8750 1143	CH	2. Oberton CH Streckschwingung	<u>Aromatische</u> <u>Komponenten</u>
7060, 6915 1417, 1446	CH	CH Kombinationsschwingung	
5934 1685	CH	1. Oberton CH Streckschwingung	
4670 – 4560 2140 – 2190	CH/C=C	CH/C=C Kombinationsschwingung	

Der Verlauf der Basislinie (Tailing) von Bitumen im Spektralbereich von 9090 cm<sup>-1</sup> bis 6250 cm<sup>-1</sup> (Abb. 49, schwarz) deutet auf asphaltenreiche Komponenten hin und kann auf starke Absorptionen der  $\pi - \pi^*$  und  $n - \pi^*$  Elektronenübergänge der Asphaltenaggregate zurückgeführt werden. Streueffekte spiegeln bei diesen Spektren die Anwesenheit und Größe anorganischer Feststoffpartikeln, Wachse oder des emulgierten Wassers wieder. Diese Phänomene beeinflussen stark die Auswahl von Datenvorbehandlungsmethoden für die Anwendung chemometrischer Auswerteverfahren [39].

Besonders attraktiv und gut geeignet für die Bitumenanalyse ist die NIR Spektroskopie wegen der Tatsache, dass funktionelle Gruppen wie Methyl, Methylen, olefinische oder aromatische Funktionalitäten Obertöne von C-H-Streckschwingungen verursachen, die unabhängig vom Restmolekül sind. In Kombination mit der chemometrischen Auswertung wird auch der Mangel an Selektivität kompensiert [41].

In den Abb. 50 und 51 sind die NIR-Spektren in diffuser Reflexion der Referenzbitumen Sorte 30-45 und 50-70 (Abb. 50) und ihrer Mischungen mit Additiven (Abb. 51) dargestellt. Der für die weiteren Auswertungen relevante Spektralbereich beschränkt sich auf den Wellenzahlbereich von  $6500\text{ cm}^{-1}$  bis  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

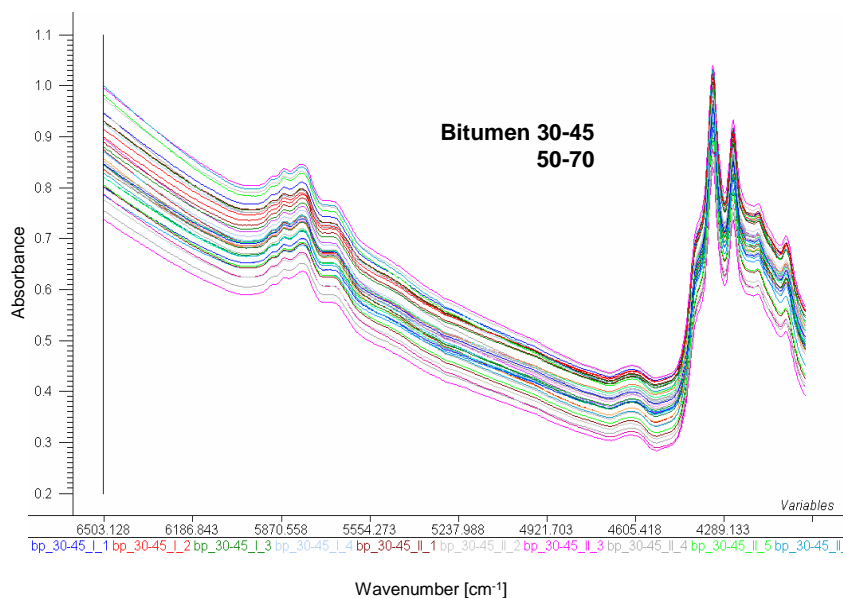


Abb. 50 NIR-Spektren (diffuse Reflexion) der reinen Referenzbitumen

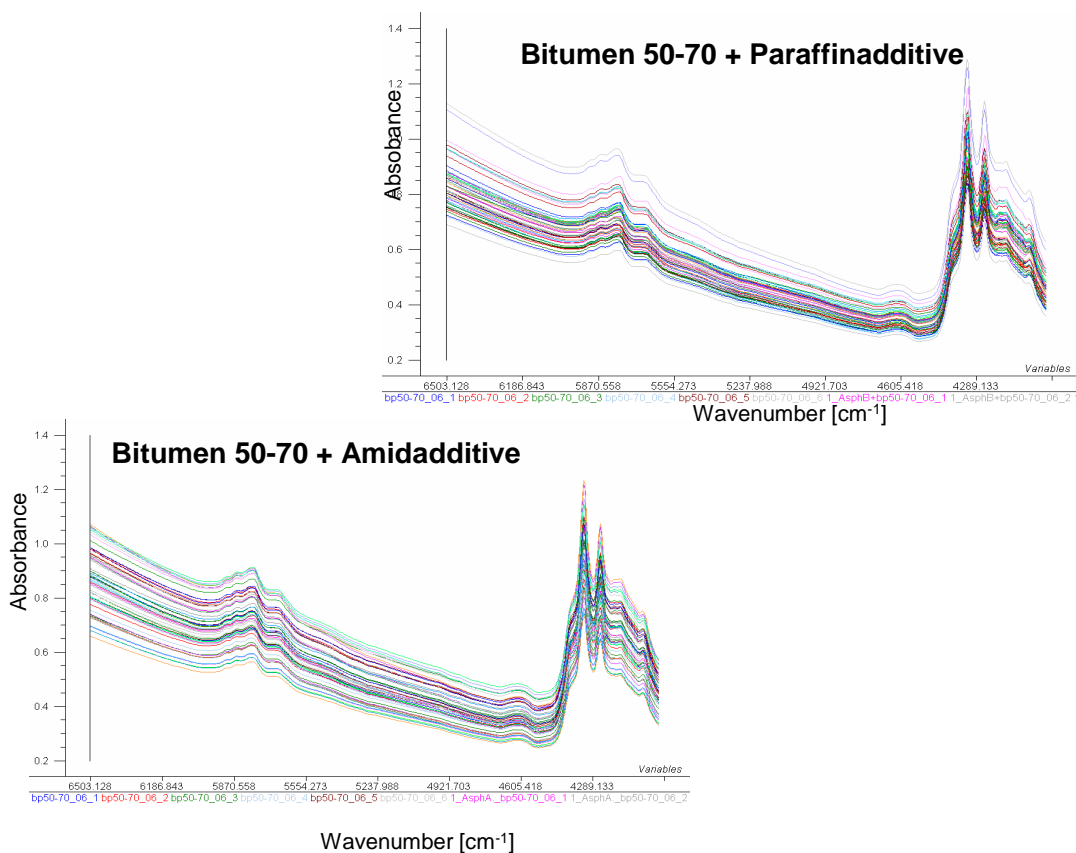


Abb. 51 NIR-Spektren (diffuse Reflexion) von Bitumenmischungen (Sorte 50-70) mit Paraffin- und Amidadditiven

## 5.4 Datenvorbehandlungsmethoden für die chemometrische Auswertung der NIR Spektren

Die Spektrenvorbehandlung ist ein wichtiger Aspekt bei der Anwendung der PCA- und PLS-Analysen. Unterschiedliche Vorbehandlungsmethoden der Daten können sowohl Vorteile als auch negative Risiken mit sich bringen. Die Störeffekte bei der NIR Spektroskopie von Bitumen basieren auf dem Tailing der Basislinie und auf Streueffekten. Die Streueffekte machen sich besonders stark bei kürzeren Wellenlängen bemerkbar und hängen von der Teilchengröße ab. Die bevorzugten Literaturquellen [38, 39, 41, 42] weisen auf die unvermeidliche Anwendung der ersten oder zweiten Ableitung nach dem Savitzky-Golay Algorithmus in Kombination mit Spektrennormierung, Glättung, MSC/Extended-MSC (Multiplicative Signal Correction) oder SNV Transformation (Standard Normal Variate) hin. Im Gegensatz zur Auswertung der FT-IR/ATR Spektren muss bei den NIR-Spektren möglichst viel Information mit Hilfe der o. g. Vorbehandlungsmethoden „herausgefiltert“ werden.

Die in dieser Arbeit meist angewendeten Datenvorbehandlungsmethoden beschränken sich auf die erste Ableitung nach Savitzky-Golay mit anschließender MSC/EMSC.

Bei einer Ableitung nach Savitzky-Golay wird das Spektrum mit einem Polynom über die Wellenzahl/Wellenlänge angenähert. Aus einem Bereich der Kurve, einem Segment, wird ein neuer Datenpunkt berechnet, der sich in der Mitte des ausgewählten Segmentes befindet. Der neue Datenpunkt wird mittels einer Polynomanpassung von  $2n+1$  Punkten berechnet und  $n$  sollte dabei größer oder gleichgroß der Ordnung des Polynoms sein. Das Datenpunktsegment wird schrittweise entlang der Wellenzahl/Wellenlängen-Achse verschoben, bis das gesamte Spektrum berechnet ist. Die allgemeine Form eines Polynoms  $n$ -ten Grades, die das Spektrum beschreibt berechnet sich zu [29]:

$$a = \alpha + \beta x + \gamma x^2 + \delta x^3 + \dots + \epsilon x^n \quad (\text{Gl. 24})$$

Gemäß der Gleichung 20 lässt sich die erste und zweite Ableitung des Polynoms der Form

$$a' = 0 + \beta + 2\gamma x + 3\delta x^2 + \dots + n\epsilon x^{n-1} \quad (\text{Gl. 25})$$

$$a'' = 0 + 0 + 2\gamma + 6\delta x + \dots + (n-1)n\epsilon x^{n-2}$$

darstellen. Dabei zeigt die erste Ableitung einen Nulldurchgang und die zweite Ableitung ein Minimum genau bei der Wellenzahl, bei der das Originalspektrum ein Maximum besitzt.

## 5.5 PCA Anwendungen

Eine der wichtigsten Methoden bei der multivariaten Datenauswertung ist die Hauptkomponentenanalyse (PCA, Kap. 3.3). Mit Hilfe dieser multivariaten Datenauswertung wird die wichtigste Information für den Datensatz gesucht, die die optimalen „Eigenschaftstrends“ für die Komponenten herausfiltert und durch drei- oder zweidimensionale Darstellung in einem Score-Plot visualisiert. Schon zwei bis fünf Hauptkomponenten können mehr als 95% der Varianz der NIR-Originaldaten beschreiben. Die erste Hauptkomponente charakterisiert die Spektraldatenvarianz durch Score- und Loadingsvektoren am besten. Die graphische Darstellung des PCA-Modells spiegelt die entsprechenden Unterschiede zwischen den untersuchten Substanzen und ihren Komponenten wieder.

### 5.5.1 Klassifizierung nach Herkunft (Provenienz)

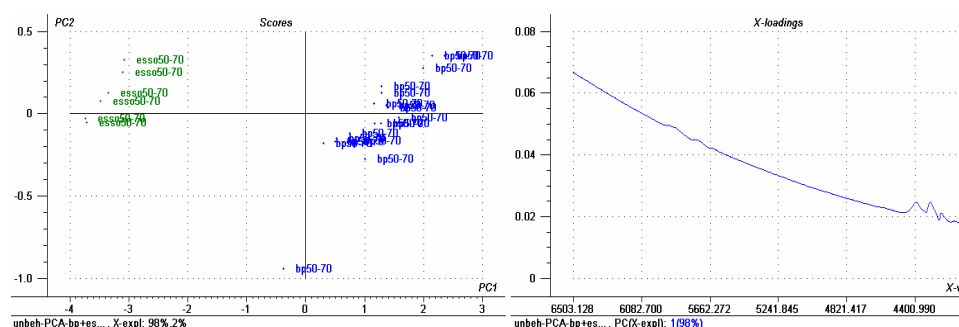
Frühere Versuche, Bitumenkomponenten zu untersuchen und Differenzen zwischen den Rohölen verschiedener Herkunft festzustellen, bezogen sich auf die konventionelle Vakuumdestillationsmethode, bei der die drei Hauptanteile des Residuums – gesättigte, naphthenaromatische und polararomatische – und die restlichen Asphaltene fraktioniert und untersucht worden waren [43]. Dabei wurde festgestellt, dass die ermittelten quantitativen Proportionen zwischen den Hauptkomponenten mit der Zusammensetzung des entsprechenden Rohöles übereinstimmen und von seinem Entstehungsort abhängig sind.

Bei der Diskriminierung von Bitumina nach ihrer Provenienz spielen grundsätzlich drei Faktoren eine wichtige Rolle: Asphaltengehalt, Anteil an Paraffinen und Säuregehalt (Total Acid Number (TAN)). Die letztere wird durch die Menge in mg an Kaliumhydroxid charakterisiert, die erforderlich ist, um die im Rohöl vorhandenen Säuren (überwiegend aromatische) zu neutralisieren und die Korrosionsprobleme beim Transport und bei der Destillation zu verringern. Die TAN-Zahl steht in einem direkten Zusammenhang mit den aromatischen und Harzverbindungen und wird mit Hilfe einer potentiometrischen Titration bestimmt [ASTM D-664: Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration]. Im Nahinfrarot sind C-H-Oberton- und Kombinationsschwingungen organischer Säureverbindungen im Bereich um ca.  $5900\text{ cm}^{-1}$  und  $6900\text{ cm}^{-1}$  zu detektieren [41].

Der Einfluss der Spektrenvorbehandlung bei der Anwendung der PCA-Analyse ist in der Abb. 52 dargestellt. Das PCA – Modell kann in allen dargestellten Fällen nur durch zwei Hauptkomponenten ausreichend charakterisiert werden. Kleinere Abstände zwischen den beiden Proben sets (s. Abb. 52, Achsen PC1(X) und PC2(Y)) deuten auf eine engere Komponenten-gruppierung hin. Im Fall der 2. Ableitung mit anschließender EMSC-Bearbeitung, besteht allerdings wegen des schlechteren Signal/Rausch-Verhältnisses die Gefahr auf „Overfitting“ des PCA-Modelles (s. Abb. 52, c).

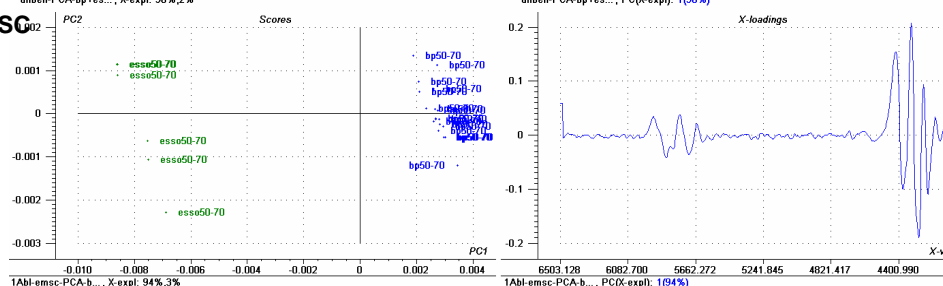
### a) EMSC:

PC1      98%  
PC2      2



### b) 1. Ableitung + EMSC

PC1      94%  
PC2      3  
PC3      1



### c) 2. Ableitung + EMSC

PC1      88%  
PC2      3  
PC3      2  
PC4      1

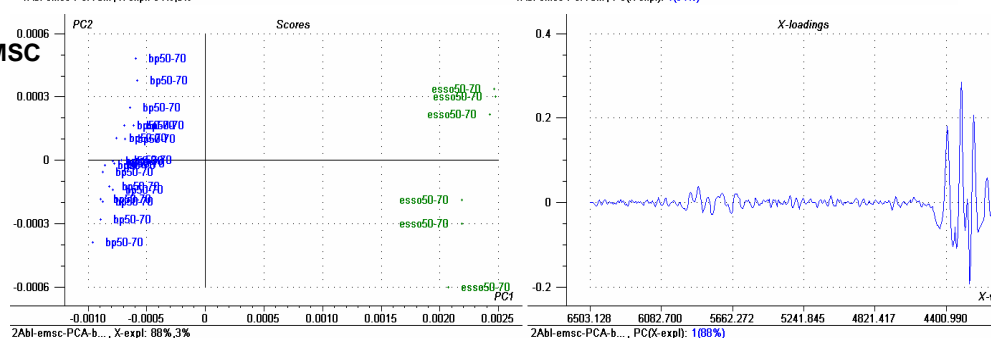
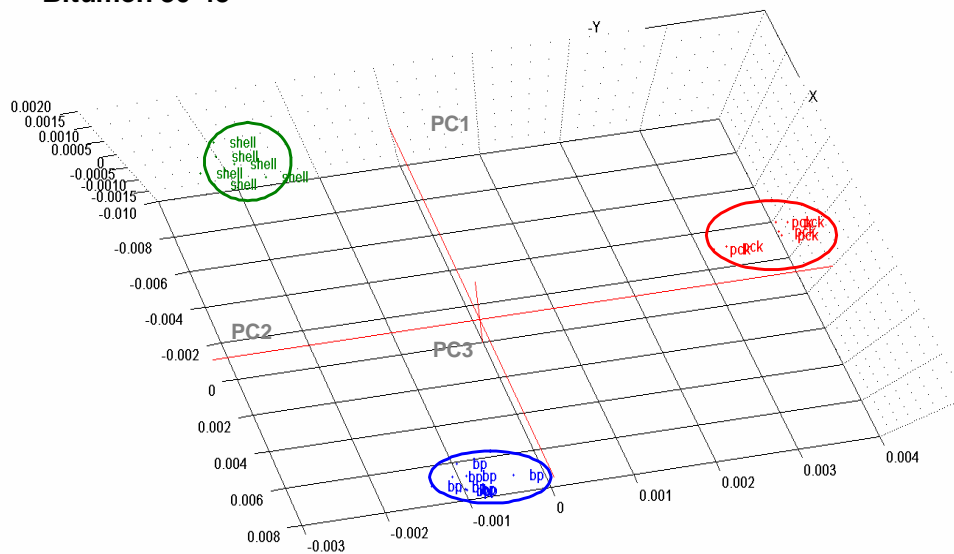


Abb. 52 Vergleich des Einflusses der Spektrenvorbehandlungsmethoden auf die Score-Plots PC1/PC2 (links) und Loadings-Plots des ersten Faktors (rechts).

Ein weiteres Beispiel (Abb. 53) illustriert die Klassifizierung nach Herkunft der Bitumina Sorte 30-45. Daraus ist zu entnehmen, dass alle drei Bitumina aus unterschiedlichen Rohölquellen stammen und offensichtlich verschiedene Anteile an Asphaltenen, Paraffinen, Harzen und Aromaten haben.

Scores

**Bitumen 30-45**

rohPCA\_bp-shell..., X-expl: 86%, 8%, 1%

Abb. 53 Dreidimensionaler PCA Score-Plot für Bitumen 30-45 unterschiedlicher Herkunft

Das PCA Verfahren in Kombination mit einer SIMCA Analyse ermöglicht eine schnelle qualitative Zuordnung eines unbekannten Bitumenmusters nach seiner Herkunft und ist bei der Qualitätsanalyse bezüglich Provenienzbestimmung sehr hilfreich.

Abbildung 54 zeigt die Diskriminierung der Bitumensorte 30-45 nach diesem Verfahren (Signifikanz 5%). Daraus ist zu entnehmen, dass für diese Klassifizierung nur die Bitumen der gleichen Sorte (30-45 oder 50-70) gewählt werden dürfen (Abb. 54, BP 50-70).

Die tabellarische Zuordnung der „unbekannten“ Proben ist in der Tab. 19 dargestellt. Die nicht zugeordneten Bitumenproben besitzen andere physikalische Eigenschaften, wie z. B. Penetrationswert, Erweichungspunkt usw., deshalb werden sie von diesem Modell nicht richtig erkannt. Die zwei Bitumen BP 30-45 Proben werden als Ausreißer bezeichnet, was möglicherweise auf deren Inhomogenität und die dadurch entstandenen spektralen Differenzen zurückzuführen ist.



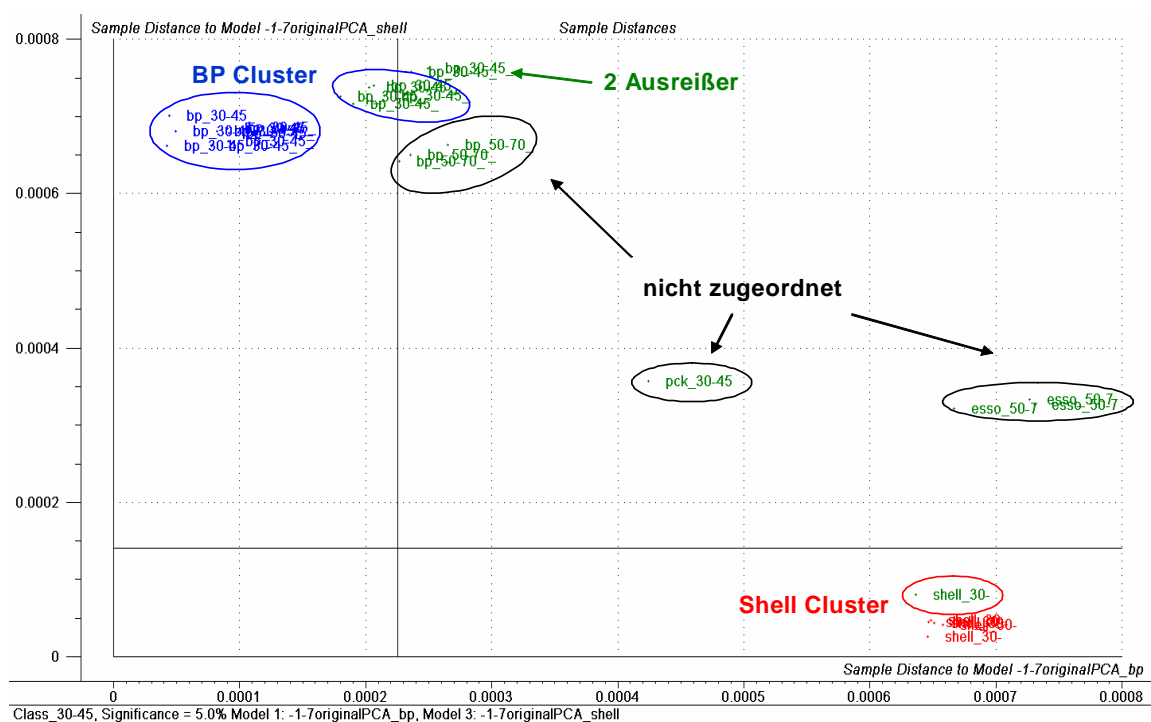


Abb. 54 SIMCA-Analyse von Bitumen 30-45 und Diskriminierung „unbekannter“ Proben

Tab. 19 Klassifizierung von Bitumenproben nach dem PCA Modell 30-45

Sample	BP	PCK	Shell
bp_30-45_I_1	*		
bp_30-45_I_2	Ausreißer		
bp_30-45_I_3	*		
bp_30-45_I_4	*		
bp_30-45_II_1	Ausreißer		
bp_30-45_II_2	*		
bp_30-45_II_3	*		
pck_30-45_nir-refl_4		*	
bp_50-70_I_1	nicht zugeordnet		
bp_50-70_II_5	nicht zugeordnet		
bp_50-70_III_3	nicht zugeordnet		
esso_50-70_I_2	nicht zugeordnet		
esso_50-70_I_3	nicht zugeordnet		
esso_50-70_I_4	nicht zugeordnet		
shell_30-45_nir-refl_6			*

Die Chemometrie-Software ist auch in diesem Fall in der Lage, sehr gut die entscheidenden Merkmale der Zusammensetzung verschiedener Bitumen zu erkennen und sie zu diskriminieren. Bei der Großproduktion von Bitumen der Sorte 50-70 werden meistens keine Blends erstellt (Zusammenmischen der Komponenten unterschiedlicher Härte, bis der erwünschte Penetrationswert erreicht wird), sondern es handelt sich um den Rückstand der Rohöldestillation. Daher ist die Diskriminierung der Bitumen gleicher Sorte zum größten Teil nur auf die naturbedingte Zusammensetzung des Rohproduktes zurückzuführen. Das PCA-Modell des Bitumens 50-70 aus verschiedenen Raffinerien (Rohölquellen) illustriert mit Hilfe des Loadings-Plots den Einfluss funktioneller Gruppen auf die Entstehung der Cluster (Abb. 55)

Aus diesem Loading-Plot (Abb. 55, unten) ist zu erkennen, welche Spektralbereiche für die Gruppenbildung verantwortlich sind. Im Fall der Bitumina 50-70 wird die spektrale Varianz bereits durch die erste Hauptkomponente völlig beschrieben. Die entscheidende Rolle bei dieser Diskriminierung spielen die Absorptionen in den Spektralbereichen  $6000\text{ cm}^{-1} - 5500\text{ cm}^{-1}$  (1. Oberton der  $\nu(\text{CH}_2)$  und  $\nu(\text{CH}_3)$  Schwingungen) und  $4600\text{ cm}^{-1} - 4000\text{ cm}^{-1}$  (Kombinationsschwingungen der aromatischen und aliphatischen CH-Schwingungen), die für den Ursprung des Rohöles charakteristisch sind.

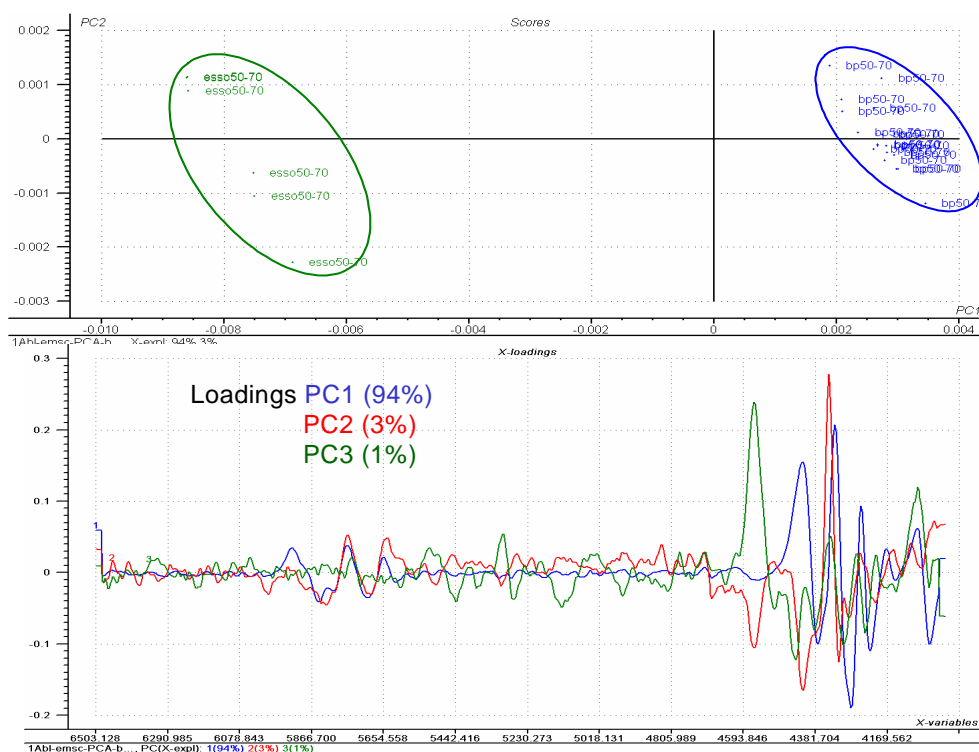


Abb. 55 Darstellung der Score- (oben) und Loadingsplot (unten) für das PCA-Modell Bitumen 50-70

### 5.5.2 Klassifizierung nach physikalischen Bitumeneigenschaften.

Als Basis für diese Diskriminierung der Bitumen 30-45 und 50-70 diene der Penetrationswert, der die Härte eines Bitumens widerspiegelt. Das PCA-Modell auf der Basis von insgesamt 40 Spektren stellt die Clusterung der untersuchten härteren Proben der Sorte 30-45 und die der weicheren Sorte 50-70 dar (Abb. 56) Beide Referenzmuster stammen aus einer venezolanischen Rohquelle und wurden in der gleichen Raffinerie hergestellt.

Scores

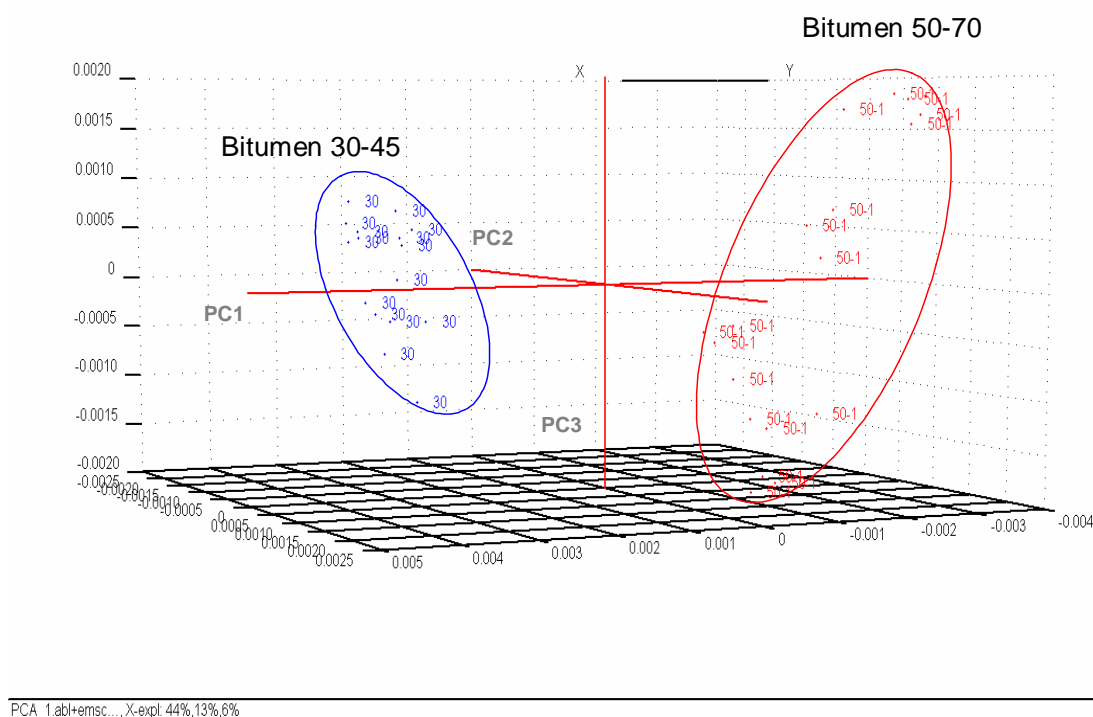


Abb. 56 PCA Score-Plot für Bitumen 30-45 und 50-70

Eine quantitative Bestimmung der Bitumensorten kann durch Anwendung einer PLS-Regression erzielt werden, was weiterhin anhand von Bitumenmischungen mit Additiven demonstriert werden soll (Kap. 6.3.3.).

### 5.5.3 Klassifizierung der Bitumenmischungen nach Additivkomponenten

Eine Kombination spektroskopischer Daten mit chemometrischen Auswerteverfahren ermöglicht bei der Qualitätskontrolle nicht nur Bitumenmischungen mit Paraffin- und Amidadditiven von einander zu separieren, sondern erlaubt auch eine Diskriminierung nach Hersteller

(Abb. 57). Nachfolgend sollen die Ergebnisse verschiedener Additive behandelt werden: Licomont (Fa. Clariant), Hollybit (Fa. Baerlocher) und Asphaltan A (Fa. Romonta) (s. Abb. 57, oben); drei Paraffinadditive: Licocene PE (Fa. Clariant), Asphaltan B (Fa. Romonta) und Sasobit (Fa. Sasol) (Abb. 57, unten). Alle Additivkomponenten wurden in 3%-igen w/w Mischungen mit einem Bitumen 50-70 angesetzt. Die Spektraldaten wurden mit Hilfe der ersten Ableitung nach Savitzky-Golay und einer EMSC vorbehandelt.

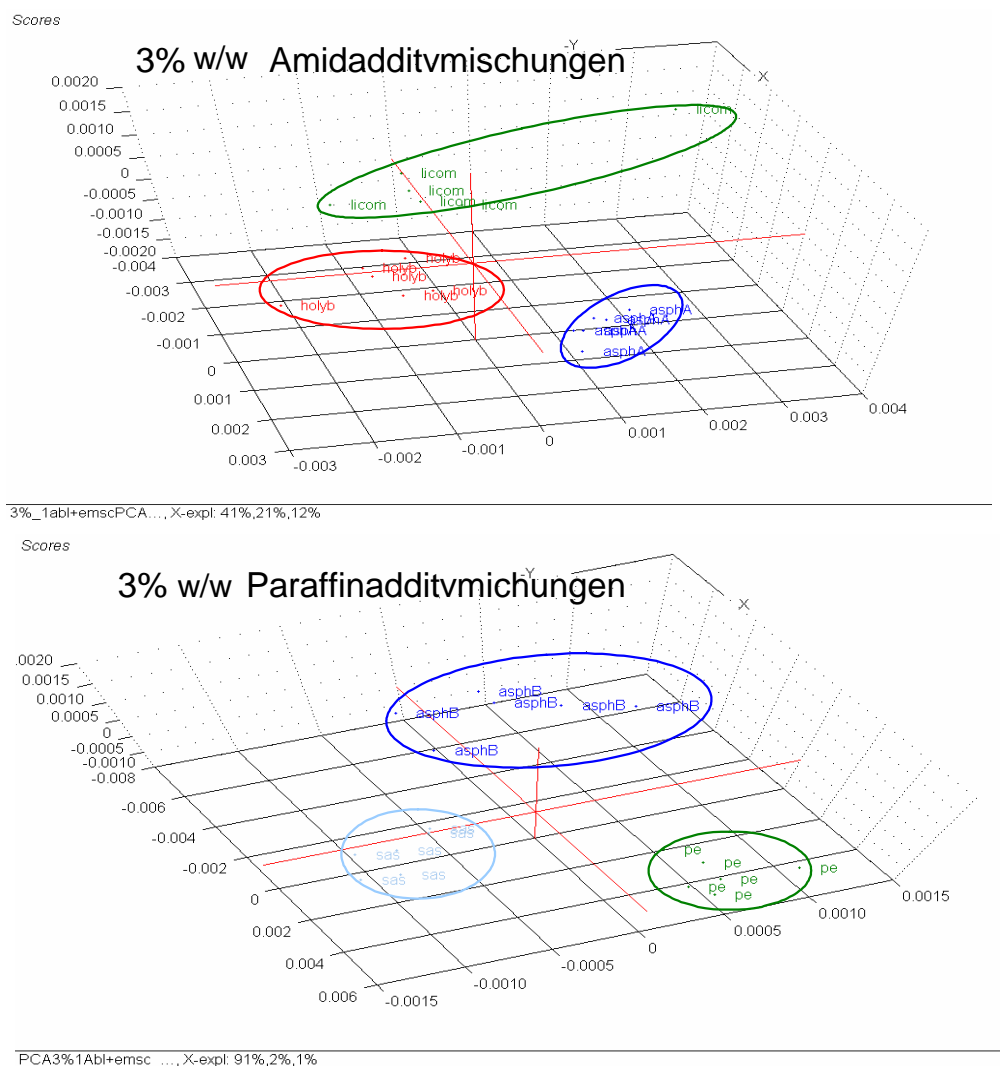
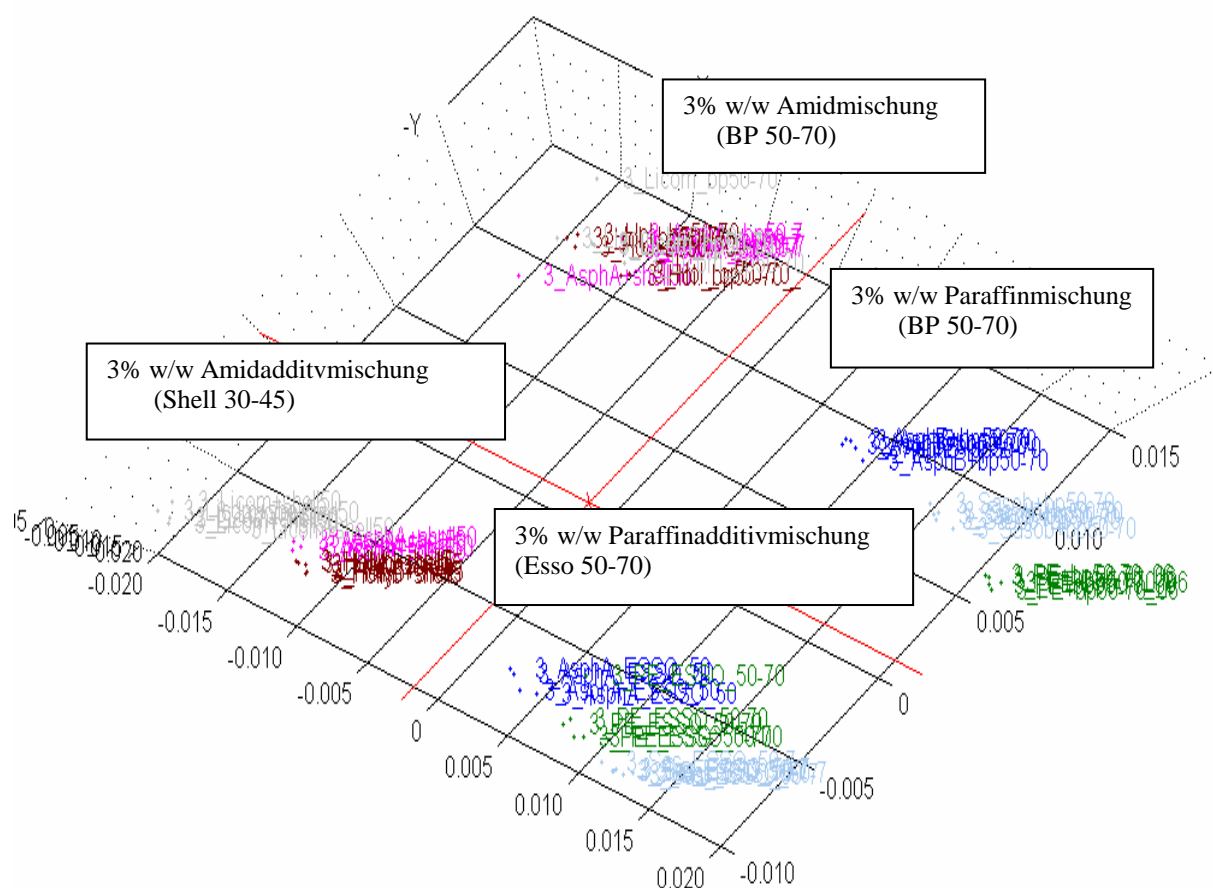


Abb. 57 PCA Score-Plots für die untersuchten Paraffin- und Amidadditivmischungen

Eine Gegenüberstellung der Score-Plots für die Additivmischungen der Bitumen ESSO 50-70, BP 50-70 und Shell 30-45 (Abb. 58) zeigt, dass es auch innerhalb der Additivgruppen eine eindeutige Clusterung gibt, die sich offensichtlich auf unterschiedliche Herstellungsmethoden und die daraus resultierende chemische Struktur der Additive bezieht.

Scores



PCA3%\_par+amid\_..., X-expl: 66%, 28%, 3%

Abb. 58 PCA Score-Plot für verschiedene Additiv/Bitumenmischungen

Abgesehen von geringfügigen Clusterungen innerhalb einer Additivsorte bzw. eines Herstellers lassen sich unbekannte Testmischungen nach Additivsorte – Amid oder Paraffin – erkennen und klassifizieren (Tab. 20). Beispielhaft ist ein PCA Score-Plot in Abb. 59 dargestellt. Die Proben Shell 30-45 sind in dieser Abbildung aufgrund unterschiedlicher Penetrationswerte nicht dargestellt.

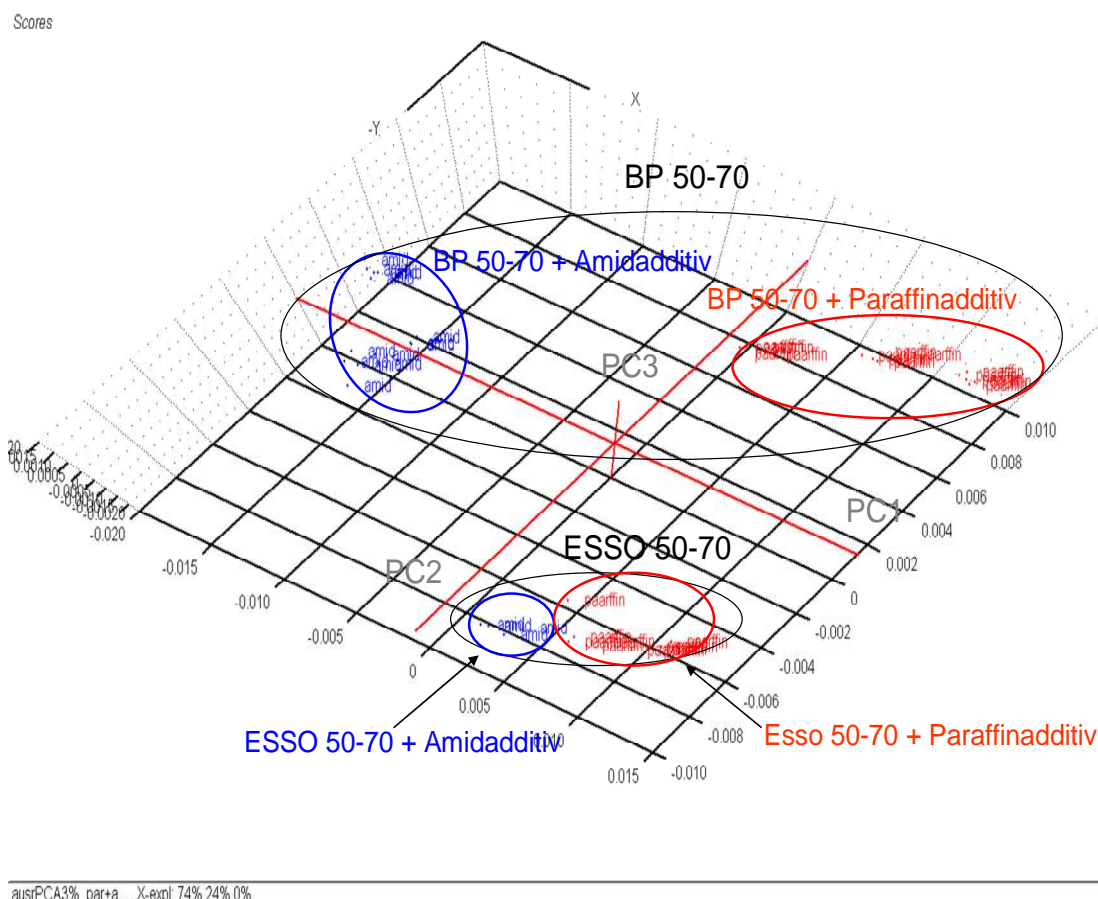


Abb. 59 PCA Score-Plot für 3% w/w Amidadditivmischungen verschiedener Bitumen

Tab. 20 SIMCA Klassifizierung der verschiedener Testmischungen nach Additivsorte

Sample	PCA 3% w/w Amid- Mischung	PCA 3% w/w Paraffin- Mischung	
3_AsphA_ESSO_50-70_06_2	*	*	nicht zugeordnet
3_PE_ESSO_50-70_06_3	*	*	nicht zugeordnet
3_Sasob+bp-pen53_50-70_06_1		*	
3_Sasob+bp-pen53_50-70_06_2		*	
3_Sasob+bp-pen53_50-70_06_3		*	
3_AsphB+bp50-70_06_6		*	
3_PE+bp50-70_06_4		*	
3_Sasob+bp50-70_06_6		*	
3_AsphA+shell50-70_06_5			andere Bitumensorte
3_Hollyb+shell50-70_06_4			andere Bitumensorte
3_AsphA_bp50-70_06_4	*		
3_Hol_bp50-70_06_3	*		
3_Licom_bp50-70_06_4	*		

### 5.5.4 Ergebnisse von PLS Kalibrationen für Paraffin- und Amidadditive

Die nachfolgende Auswertung der Spektraldaten bezieht sich auf die Konzentrationsbestimmung von Amid- und Paraffinadditiven anhand von PLS Kalibrationsmodellen. Es wurden insgesamt 48 Abmischungen von Bitumen 50-70 mit drei Amidadditiven verschiedener Hersteller in Konzentrationen von 1%, 3% und 5% w/w erstellt und NIR-spektroskopisch in diffuser Reflexion vermessen. Die Spektren wurden mit der 1. Ableitung nach Savitzky-Golay und mit der EMSC Methode vorbehandelt und nach Ausreißerentfernung (2) wurde ein PLS Modell erstellt (Abb. 60). Die Konzentrationsvarianz wird mit drei Hauptkomponenten zu 99% erklärt.

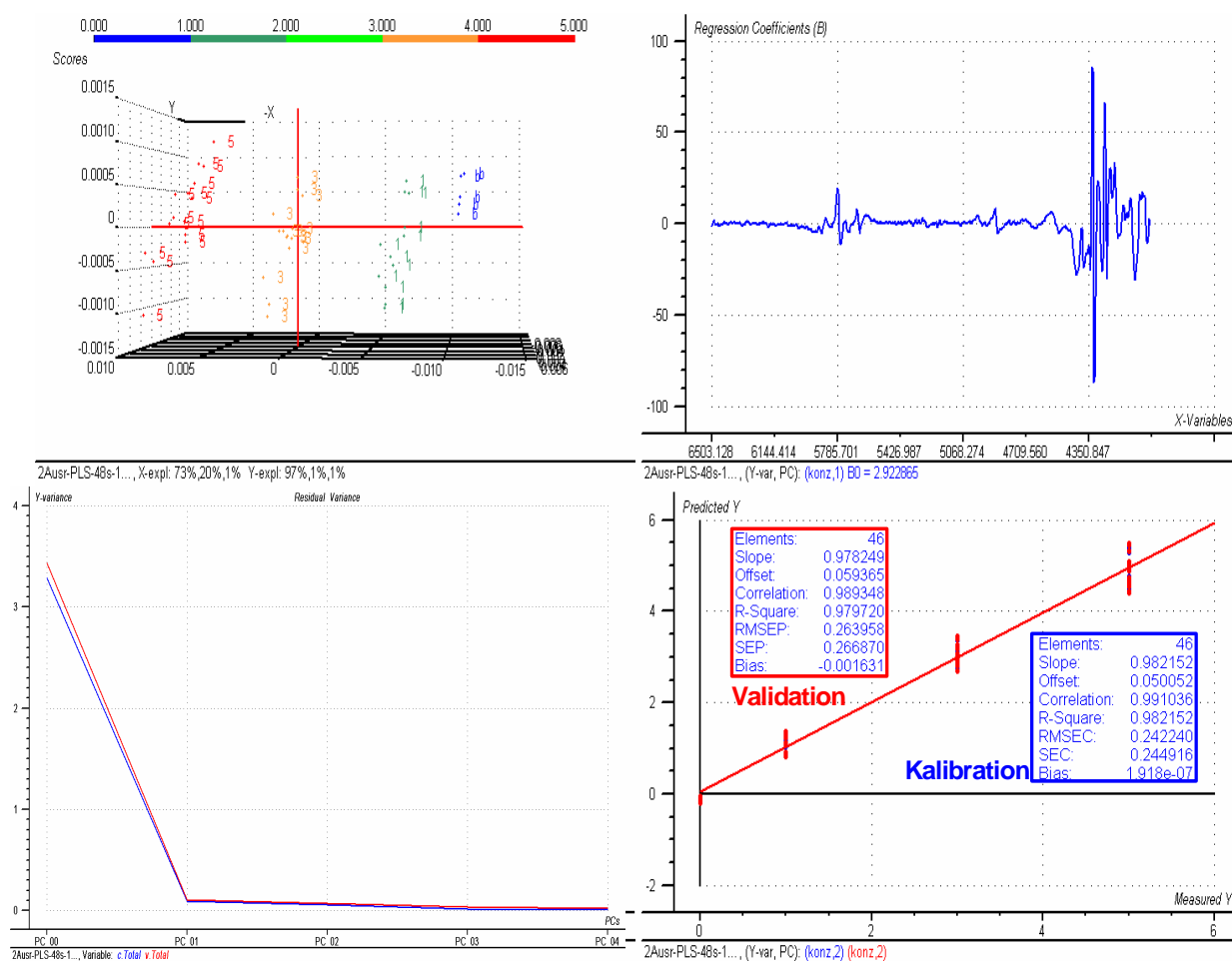


Abb. 60 Kalibrationsparameter des PLS-Modells für die untersuchten Amidadditiv/ Bitumen-Mischungen (50-70)

Die Vorhersage unbekannter Proben bezieht sich auf einen Testprobensatz, der nicht im Kalibrationssatz enthalten war (Abb. 61).

Tab. 21 Konzentrationsvorhersage für das Amidadditiv des Testprobensatzes

Sample	Predicted (% w/w)	Deviation	Reference (% w/w)
bp50-70_06_2	-0,122	0,257	0.000
1_AsphA._bp50-70_06_2	0,896	0,242	1.000
1_Hol._bp50-70_06_2	1,134	0,288	1.000
1_Licom_bp50-70_06_2	1,031	0,309	1.000
3_AsphA._bp50-70_06_2	2,851	0,200	3.000
3_Hol._bp50-70_06_2	3,067	0,206	3.000
3_Licom_bp50-70_06_2	2,959	0,350	3.000
5_AsphA._bp50-70_06_2	4,705	0,193	5.000
5_Hol._bp50-70_06_2	5,491	0,262	5.000
5_Licom_bp50-70_06_6	4,792	0.186	5.000

Die Kalibrationsparameter eines analogen PLS Modells für insgesamt 57 Paraffin-Bitumen-Mischungen sind in der Abb. 61 zu sehen.

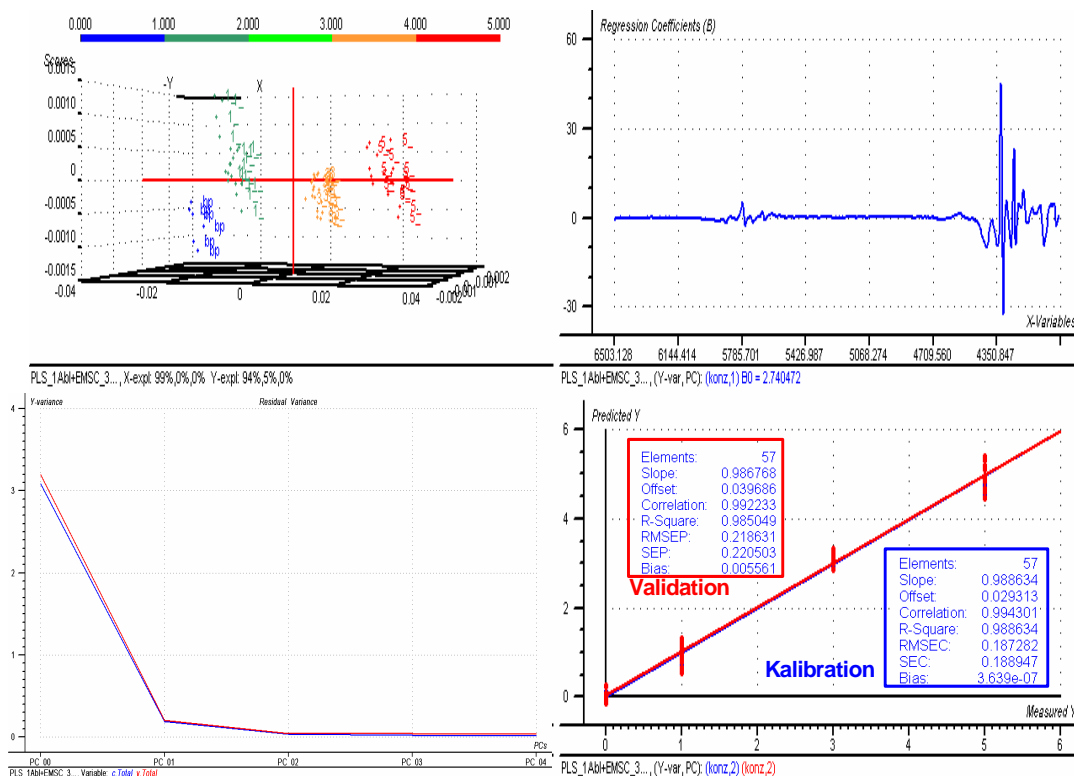


Abb. 61 Kalibrationsparameter des PLS-Modells für die quantitative Bestimmung des Paraffinadditives



Für die Vorhersage wurde in diesem Fall ein Testsatz „unbekannter“ Proben aus vier verschiedenen Bitumenmustern zusammengestellt (Tab. 22).

- Gruppe 1 (grün): mit dem PLS-Modell identisches Grundbitumen mit einer Paraffinkonzentration von 2,5% w/w. Diese Mischung wurde zusätzlich hergestellt.
- Gruppe 2 (schwarz): noch einmal mit dem identischen Grundbitumen erstellte Proben
- Gruppe 3 (rot): Proben mit nicht für das Modell geeignetem Grundbitumen ESSO 50-70 (unterschiedliche Herkunft, Herstellungsverfahren)
- Gruppe 4 (blau): Proben mit dem Grundbitumen anderer Charge

Tab.22 Vorhersage der Paraffinkonzentrationen verschiedener „unbekannter“ Testproben

Sample	Predicted % w/w	Deviation	Reference % w/w	
2.5_AsphB_II_+bp50-70_06_1	2.591	0.248	2.500	1.Konzentration 2,5% w/w
2.5_AsphB_II_+bp50-70_06_2	2.441	0.258	2.500	
2.5_AsphB_II_+bp50-70_06_3	2.448	0.261	2.500	
3_AsphB_II_+bp50-70_06_1	2.864	0.208	3.000	2. nicht im Kalibrationssatz vorhandene Referenzproben
3_AsphB_II_+bp50-70_06_2	3.404	0.263	3.000	
3_AsphB_II_+bp50-70_06_3	3.151	0.269	3.000	
3_AsphB_II_+esso50-70_06_1	8.119	1.261	3.000	3. "fremdes" Grundbitumen
3_AsphB_II_+esso50-70_06_2	7.942	1.257	3.000	
3_AsphB_II_+esso50-70_06_3	7.932	1.265	3.000	
3_Sasob+bp-pen53_50-70_06_1	2.743	0.339	3.000	4. Grundbitumen anderer Charge
3_Sasob+bp-pen53_50-70_06_2	2.314	0.383	3.000	
3_Sasob+bp-pen53_50-70_06_3	2.481	0.360	3.000	

Den Vorhersageergebnissen ist zu entnehmen, dass sich die Paraffinkonzentrationen mit einer Ausnahme (Gruppe 3) mit einem akzeptablen Schwankungsbereich von etwa 0.4% gut bestimmen lassen. Der Testsatz auf der Basis des Referenzbitumens ESSO 50-70 kann allerdings mit dem PLS-Modell für Grundbitumen BP 50-70 nicht bestimmt werden.

## 5.6 Transmissionsergebnisse

Der Transmissionsmodus gehört zu den klassischen Messmethoden in der Schwingungsspektroskopie. Dringt monochromatische Strahlung mit der Intensität  $I_0$  in eine Probe ein, wird sie im Falle einer absorbierenden Probe mit der Intensität  $I$  durchgelassen. Das Verhältnis  $I/I_0$  wird als Transmittanz der Probe  $T$  bezeichnet. Ein Zusammenhang zwischen Transmittanz und Absorbanz  $A$  lässt sich durch das Beer'sche Gesetz beschreiben (Gl. 26) [40].

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{Gl. 26})$$

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I}$$

Für die Transmissionsmessungen wurde das Gerät IFS 88 der Fa. Bruker Optik GmbH (Ettlingen) verwendet. Die Messungen erfolgten im NIR-Spektralbereich zwischen 3000 – 12000  $\text{cm}^{-1}$  mit 64 Scans bei einer spektralen Auflösung von 8  $\text{cm}^{-1}$ . Anders als bei den Messungen in diffuser Reflexion erfolgten die Spektrenaufnahmen pro eingepresste Bitumenstelle von einer Seite oder mit kleiner Verschiebung des Probenhalters im Strahlengang an mehreren Stellen. Für diese Messungen wurden wie bei der diffusen Reflexion ebenfalls die mit dem Presswerkzeug hergestellten Glas/Bitumen-Sandwiches verwendet (Abb. 62).

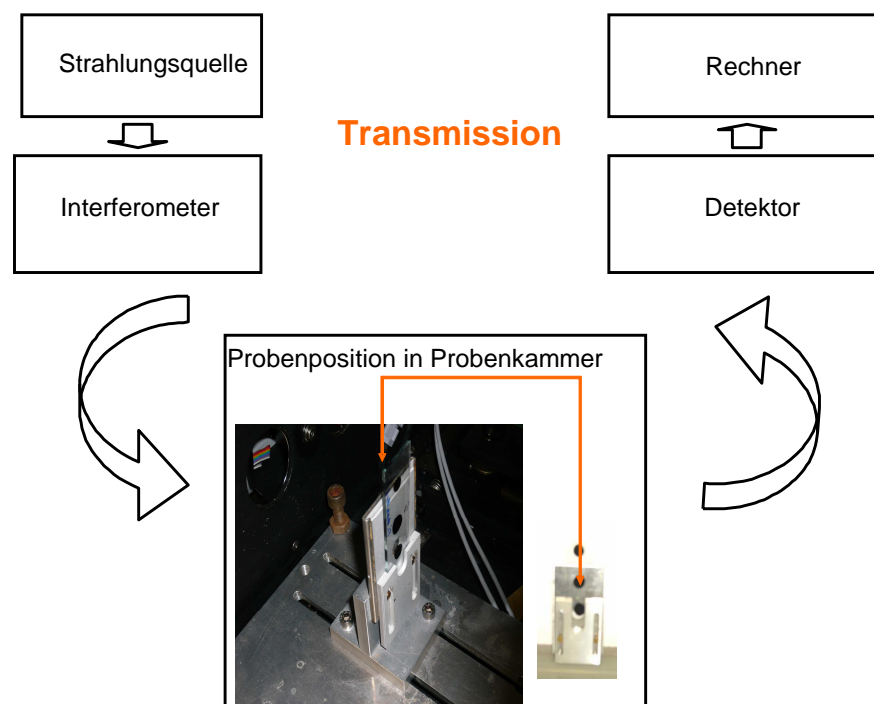


Abb. 59 FT-NIR Transmissionsmessungen der Bitumenproben

Die in der Literatur zitierten Bitumenuntersuchungen basieren hauptsächlich auf Transmissionsmessungen, die in Quarzküvetten durchgeführt worden waren [34, 35, 36, 42]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden für die Messungen in Transmission und diffuser Reflexion Glasobjektträger eingesetzt (Abb. 63).

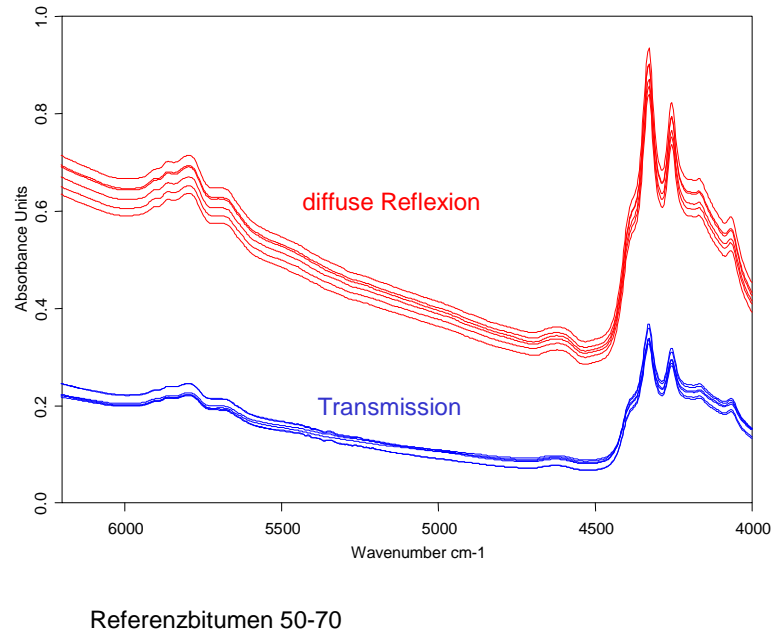


Abb. 63 Vergleich der NIR-Spektren von Bitumenproben 50-70 bei Messungen in diffuser Reflexion und in Transmission

Die in Transmission gemessenen Kalibrationssätze für unterschiedliche Bitumen und ihre Mischungen mit Paraffinadditiven werden mit der PCA-Analyse qualitativ unterschieden und mit dem PLS-1 Regressionsverfahren quantitativ bestimmt. Dazu wurde der Wellenzahlbereich von  $6202\text{ cm}^{-1}$  bis  $3999\text{ cm}^{-1}$  als Kalibrationsbereich ausgewählt, wobei allerdings der Bereich von  $5530\text{ cm}^{-1}$  bis  $5130\text{ cm}^{-1}$  aufgrund der dort auftretenden Wasserdampfabsorptionen nicht berücksichtigt wurde.

### 5.6.1 PCA Analyse zur Klassifizierung der untersuchten Bitumina

Vor den eigentlichen Proben-Transmissionsmessungen wurde eine Hintergrundmessung durchgeführt. Dazu wurde ein Objektträger – Sandwich mit einer Schichtdicke von  $200\text{ }\mu\text{m}$  zwischen dessen Gläsern sich nur Luft befand in den Strahlengang gebracht. Die folgenden PCA-Modelle wurden im Hinblick auf die Unterscheidung nach Provenienz und Penetrationswerten der Bitumen erstellt. Die Bitumenmuster PCK 30-45, MBW 10-25 und MBW 70-

100 stammen aus der vergleichbaren Rohölmischung „Russian Blend“ und können deswegen nach ihrem Penetrationswert (Härte) klassifiziert werden (Abb. 64)

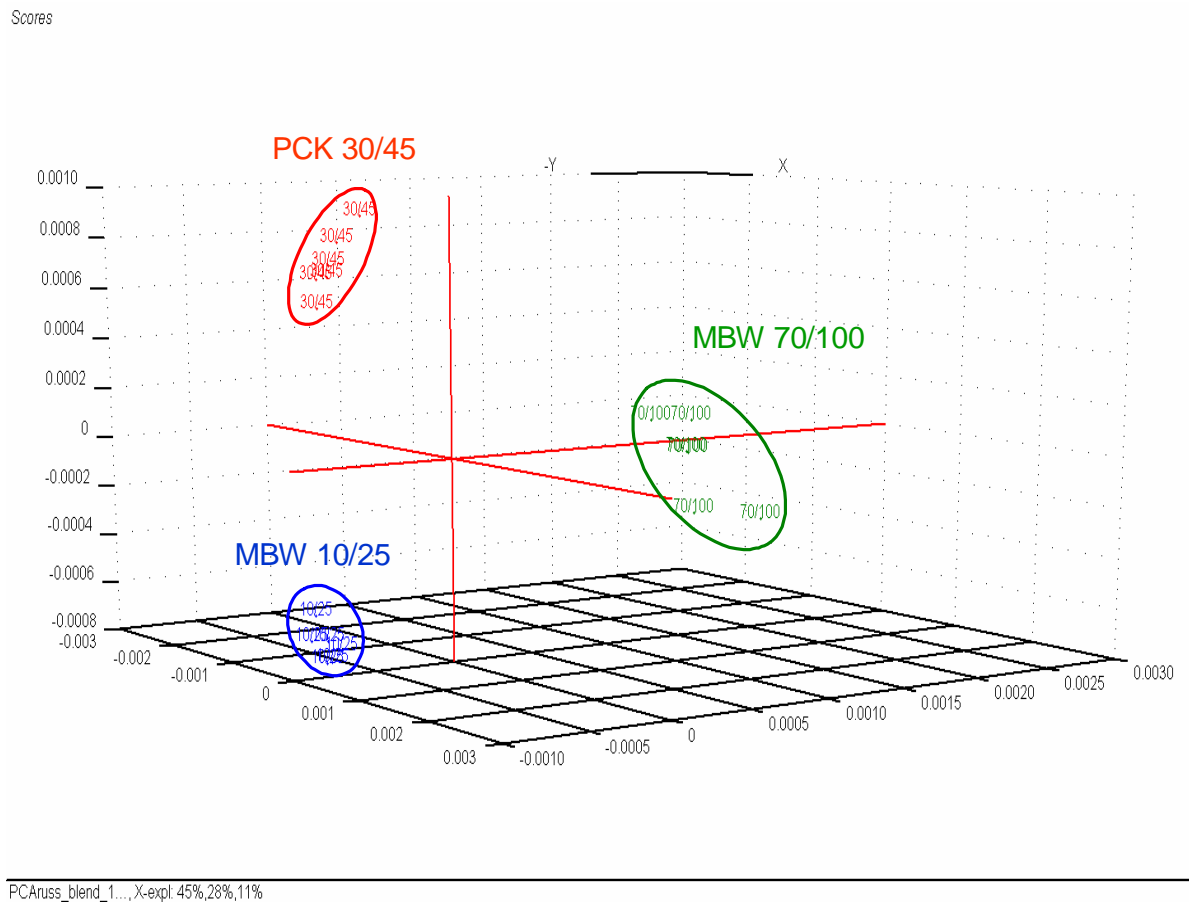
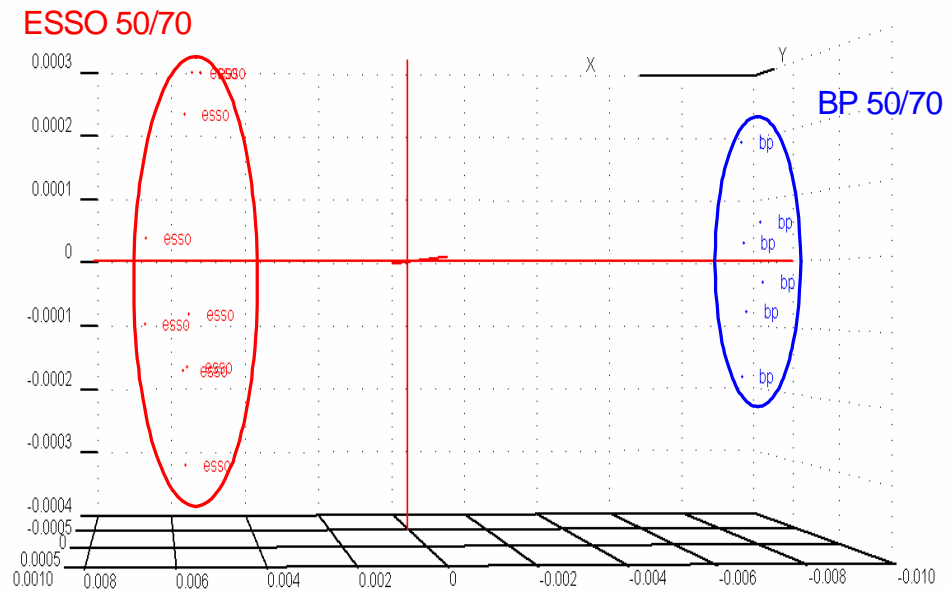


Abb. 64 PCA Score-Plot für die Klassifizierung der Bitumen nach ihrem Penetrationswert.

Die 18 Referenzspektren wurden mit der 1. Ableitung nach Savitzky-Golay und der EMSC-Methode vorbehandelt. Das PCA Modell konnte mit 5 Hauptkomponenten 93% der spektralen Varianz beschreiben.

Die Klassifizierung der Bitumen ESSO 50-70 und BP 50-70 basiert auf einer unterschiedlichen Herkunft des Rohstoffes bzw. auf unterschiedlichen Herstellungsverfahren (Abb. 65). Das PCA Modell mit insgesamt 15 Spektren kann bereits mit einer Hauptkomponente 99% der spektralen Varianz charakterisieren.

Scores

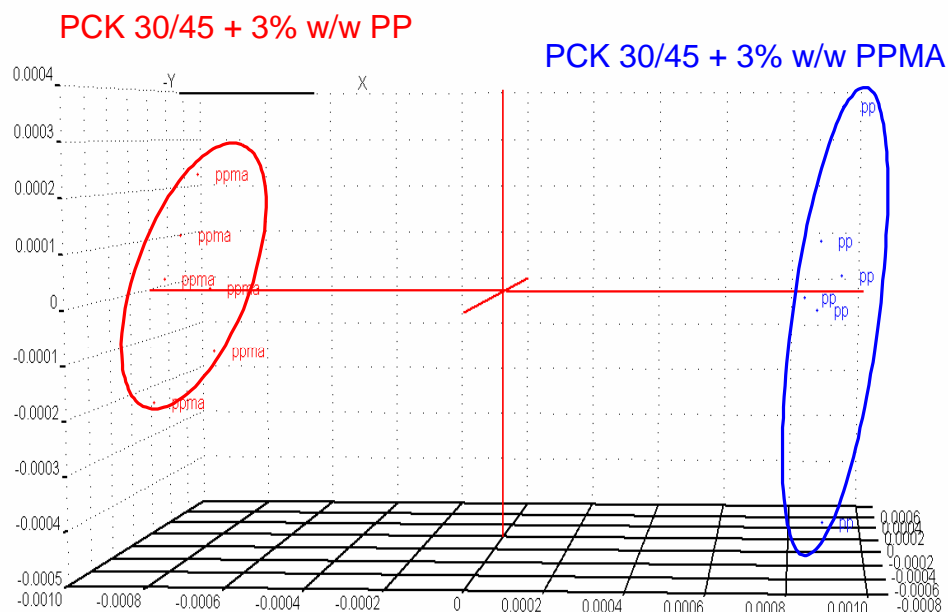


RESULT8, X-expl: 99%,0%,0%

Abb. 65 PCA Score-Plot zur Charakterisierung nach Herkunft (Herstellungsverfahren)

Der nächste Versuch den Einsatz der PCA Methode zu illustrieren bezieht sich auf die Klassifizierung des gleichen Grundbitumens mit verschiedenen Additivkomponenten. Das Modell wurde aus Mustermischungen von Bitumen PCK 30-45 mit 3% w/w PP- und PPMA-Wachsen erstellt (Abb. 66) Das Modell beruht auf insgesamt 12 Spektren und erfordert drei Faktoren zur Beschreibung von 83% der spektralen Varianz.

Scores



PCA\_pck+pp+ppma..., X-expl: 73%, 6%, 4%

Abb. 66 PCA Score-Plot zur Klassifizierung nach Additivkomponenten

Schon am Beispiel der Messungen in diffuser Reflexion war zu erkennen, dass sich Additive innerhalb einer Gruppe (Paraffin- oder Amidadditive) nach Hersteller gut klassifizieren lassen. Am Beispiel von Mischungen aus Bitumen BP 50-70 und Paraffinadditiven unterschiedlicher Herstellungsverfahren bzw. Strukturen ist dies in Abb. 67 auch für Transmissionsmessungen illustriert.

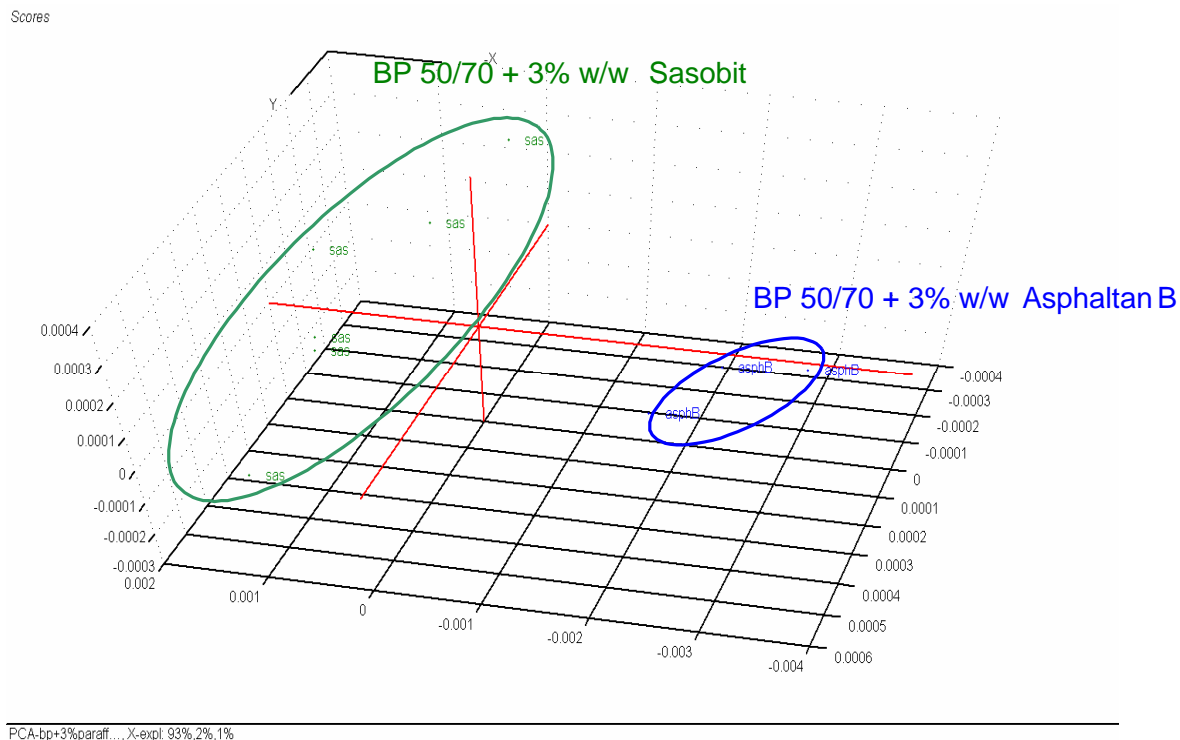


Abb. 67 PCA Score-Plot zur Differenzierung verschiedener Paraffinadditive

### 5.6.2 PLS Modellierung zur quantitativen Bestimmung des Paraffingehaltes

Bei den nachfolgend ausgeführten PLS-Modellierungen wird untersucht, ob Transmissionsmessungen im Vergleich zu Messungen in diffuser Reflexion in der Lage sind, vergleichbare Ergebnisse zur Konzentrationsbestimmung zu liefern. Die 26 Spektren von insgesamt 7 Probenmischungen BP 50-70 Grundbitumen und Paraffinadditiven (Asphaltan B, Sasobit) in Konzentrationen 0%, 1%, 3% und 5% w/w wurden mit der 1. Ableitung nach Savitzky-Golay und der EMSC-Methode vorbehandelt; der spektrale Bereich von  $5530\text{ cm}^{-1}$  bis  $5130\text{ cm}^{-1}$  (Wasserdampfabsorptionen) wurde nicht berücksichtigt. Die statistischen Parameter des PLS Modells sind in der Abb. 68 dargestellt. Die Konzentrationsvarianz konnte mit 2 Faktoren zu 99% charakterisiert werden.

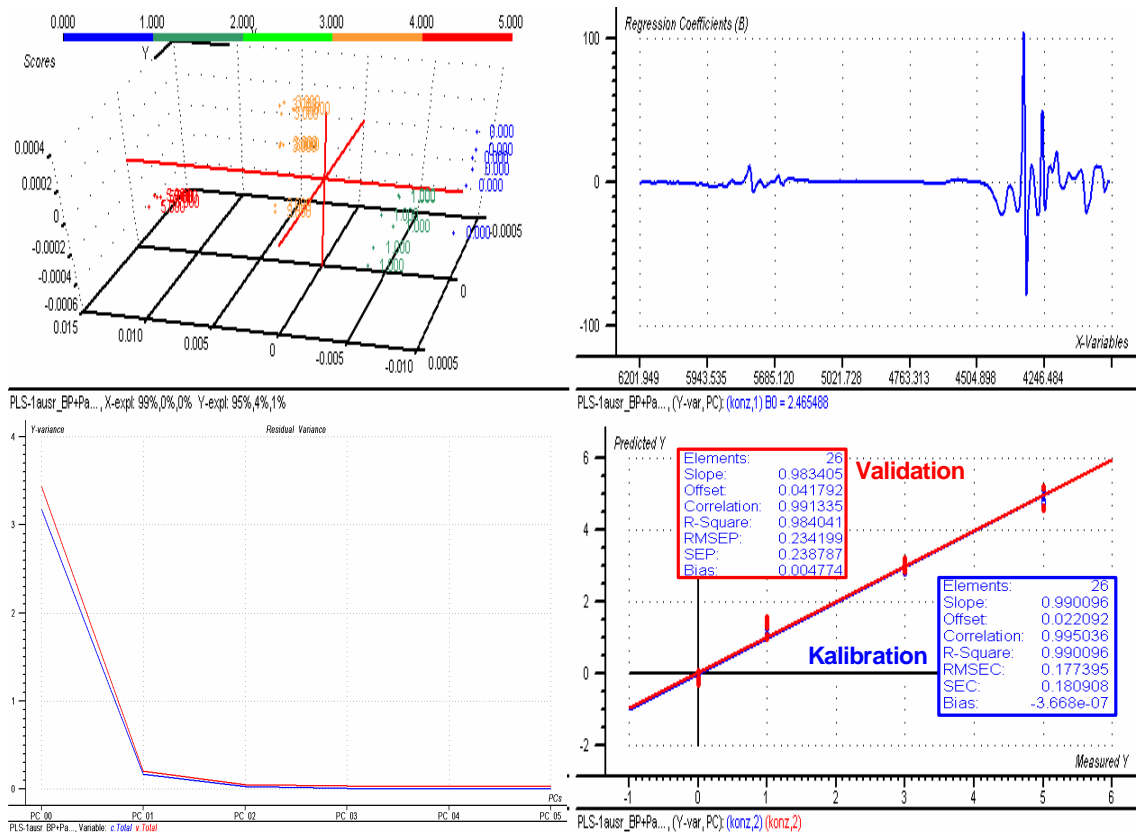


Abb. 68 Kalibrationsparameter des PLS1-Modells zur Bestimmung der Paraffinkomponenten Asphaltan B und Sasobit in Bitumen 50-70

Die mit diesem Modell erhaltenen Vorhersageergebnisse sind in der Tab. 23 zusammengefasst. Der hierbei untersuchte Testsatz bestand aus sechs Probengruppen:

- I. Die mit einer Konzentration von 2,5 % w/w Paraffinkomponenten hergestellten Bitumenmischungen
- II.+IV. Neu vermessene Spektren von in der Kalibration vorhandenen Bitumenmischungen
- III.+V. Aus einem anderen Grundbitumen hergestellte Mischungen (im PLS1-Modell nicht vorhanden)
- VI. BP 50-70 Bitumenmischungen mit einer anderen Paraffinkomponente (PE) (im PLS Modell nicht vorhanden)



Tab. 23 Darstellung der Vorhersageergebnisse für das PLS1-Modell von BP50-70 + Paraffinadditive

Sample	Predicted (% w/w)	Deviation	Reference (% w/w)	
2.5_AsphB_BP_50-70_1_II	2.936	1.108	2.500	I. Konzentration 2,5% w/w
2.5_AsphB_BP_50-70_2_II	2.690	1.003	2.500	
2.5_AsphB_BP_50-70_3_II	2.604	0.991	2.500	
3_AsphB_BP_50-70_1_II	3.198	1.002	3.000	II. neu gemessene Kalibrationsproben
3_AsphB_BP_50-70_2_II	3.159	0.938	3.000	
3_AsphB_BP_50-70_3_II	3.206	0.922	3.000	
3_AsphB_Esso_50-70_1_II	9.512	2.019	3.000	III. anderes Grundbitumen
3_AsphB_Esso_50-70_2_II	9.519	2.021	3.000	
3_AsphB_Esso_50-70_3_II	9.317	2.000	3.000	
3_Sas_BP_50-70_1	2.600	1.072	3.000	IV. neu gemessene Kalibrationsproben
3_Sas_BP_50-70_2	2.776	1.024	3.000	
3_Sas_BP_50-70_3	2.674	1.046	3.000	
5_AsphA_Esso_50-70_1	10.932	2.407	5.000	V. anderes Grundbitumen
5_AsphA_Esso_50-70_2	10.736	2.395	5.000	
5_AsphA_Esso_50-70_3	10.783	2.415	5.000	
5_PE_BP_50-70_1	5.762	0.963	5.000	VI. „fremdes“ Paraffinadditiv
5_PE_BP_50-70_2	5.487	0.871	5.000	
5_PE_BP_50-70_3	5.585	0.882	5.000	

Die Tabelle zeigt, dass auch in diesem Fall nicht für die Kalibration verwendetes Grundbitumen zu nicht brauchbaren Ergebnissen führt (Gruppen III und V). Die Konzentration von 2,5% w/w (Gruppe I) und das PLS1-Modell „fremdes“ Paraffinadditiv (Gruppe VI) liefern akzeptable Vorhersageergebnisse.

Ein weiteres PLS1-Modell wurde mit Mischungen von Grundbitumen PCK 30-45 und einem PPMA-Additiv erstellt (Abb. 69). Für dieses PLS1-Modell auf der Basis von 24 Kalibrationsproben wird die Konzentrationsvarianz (Y) bereits mit einem Faktor zu 100% beschrieben.

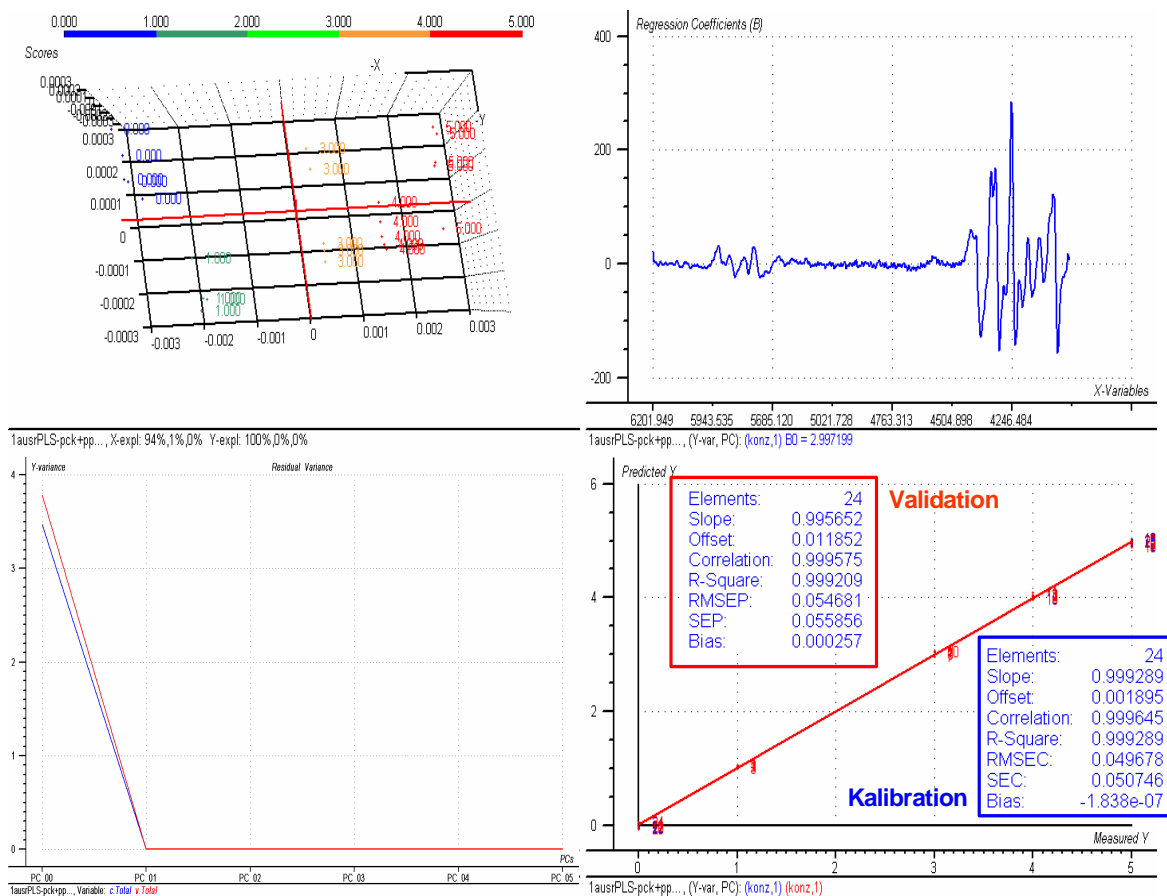


Abb. 69 Statistische Parameter für das PLS1-Modell PCK 30-45 + PPMA

Der Testsatz für die Konzentrationsvorhersage wurde aus unterschiedlichen Proben zusammengestellt (Tab. 24):

- I. Neu hergestellte Mischungen mit Konzentrationen von 2,3% und 4,5% w/w des PPMA Additivs
- II. Neu hergestellte Proben mit einer 4% w/w Konzentration
- III. Neu vermessene Proben aus dem Kalibrationssatz

Tab. 24 Vorhersageergebnisse für das Modell PCK 30-45 mit PPMA-Additiv.

Sample	Predicted (% w/w)	Deviation	Reference (% w/w)	
PCK06_30-45_2.3PPMA_unbekProbe2_1	2.576	0.176	2.300	I. Nicht in der Kalibration enthaltene Konzentrationen (2.3%; 4.5% w/w)
PCK06_30-45_2.3PPMA_unbekProbe2_2	2.549	0.161	2.300	
PCK06_30-45_2.3PPMA_unbekProbe2_3	2.523	0.153	2.300	
PCK06_30-45_2.3PPMA_unbekProbe2_4	2.502	0.147	2.300	
PCK06_30-45_2.3PPMA_unbekProbe2_5	2.538	0.145	2.300	
PCK06_30-45_2.3PPMA_unbekProbe2_6	2.505	0.146	2.300	
PCK06_30-45_4.5PPMA_unbekProbe2_1	4.730	0.145	4.500	
PCK06_30-45_4.5PPMA_unbekProbe2_2	4.731	0.135	4.500	
PCK06_30-45_4.5PPMA_unbekProbe2_3	4.709	0.133	4.500	
PCK06_30-45_4.5PPMA_unbekProbe2_4	4.601	0.131	4.500	
PCK06_30-45_4.5PPMA_unbekProbe2_5	4.668	0.122	4.500	
PCK06_30-45_4.5PPMA_unbekProbe2_6	4.661	0.125	4.500	
PCK06_30-45_4PPMA_unbekProbe_3	4.104	0.420	4.000	II. Neu hergestellte Probe
PCK06_30-45_5PPMA_3	5.004	0.458	5.000	III. Neu vermessene Kalibrationsproben
PCK06_30-45_Referenz_6	9,89E+01	0.848	0.000	
PCK06_30-45_1PPMA_5	1.048	0.493	1.000	
PCK06_30-45_3PPMA_3	2.994	0.612	3.000	

Der Vergleich der vorhergesagten mit den tatsächlichen Konzentrationswerten zeigt, dass das PLS1-Modell für das PPMA-Additiv wesentlich bessere Ergebnisse als das PLS1-Modell für die Bitumenmischungen mit Paraffinadditiven liefert. Dieses Phänomen ist möglicherweise auf die Absorptionen der PPMA Funktionalitäten zurückzuführen, die von der Absorptionen des Bitumens abweichen.

## 6 Vergleich der Modelle verschiedener Messverfahren

### 6.1 Vergleich der PCA Modelle

Im folgenden Abschnitt werden die PCA-Modelle der mit verschiedenen Messtechniken aufgenommenen Spektren verglichen. Zur Anschaulichkeit wurden die gleichen Proben in den Modi FT-IR/ATR, NIR diffuse Reflexion und NIR Transmission gemessen und bezüglich der Diskriminierung nach Rohölprovenienz und Penetrationswert verglichen.

Für die Differenzierung nach Rohölprovenienz wurden zwei Bitumenproben verschiedener Raffinerien mit dem gleichen Härtegrad (Penetrationswert) ausgewählt:

ESSO 50-70

BP 50-70

In jedem Messmodus wurden für jeden Probentyp jeweils sechs Spektren aufgenommen und nach der Anwendung der relevanten Datenvorbehandlung (Tab. 25) PCA- Modelle erstellt (Abb. 70).

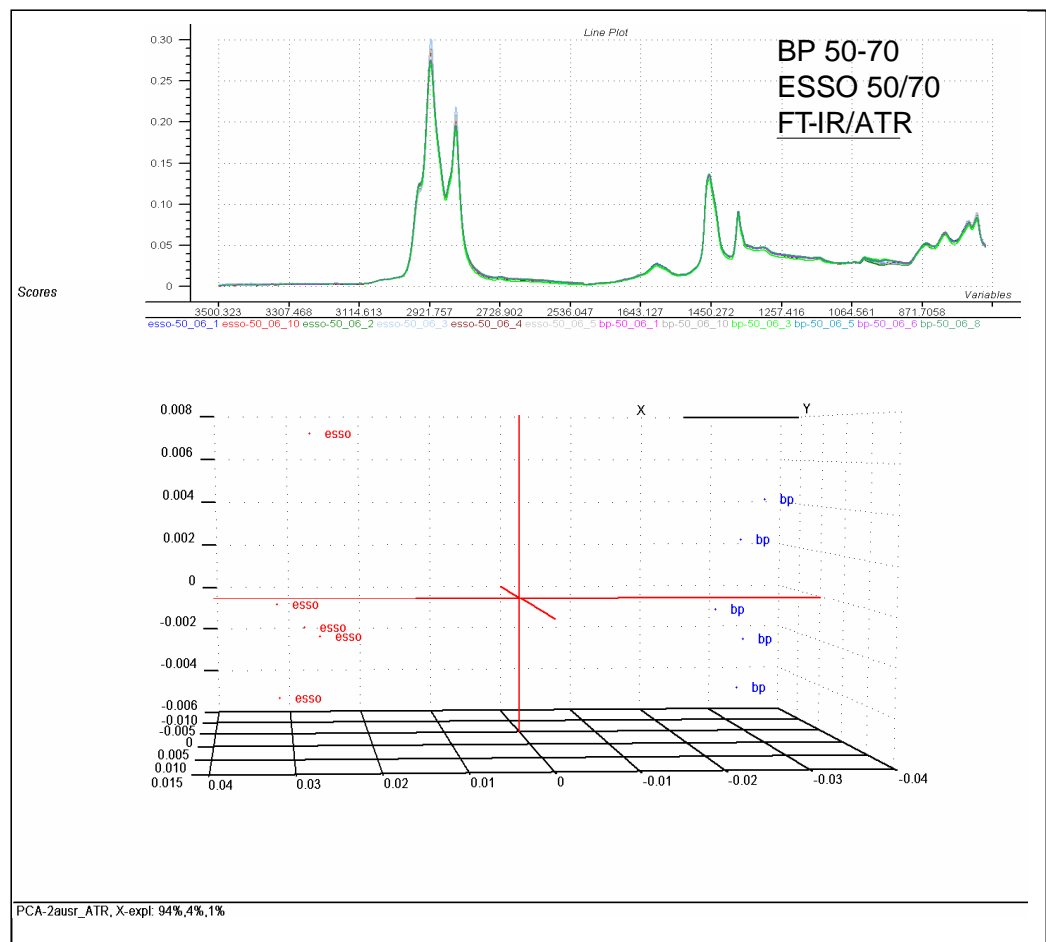


Abb. 70 Graphische Darstellung der Originalspektren und der PCA Score-Plots (FT-IR/ATR) für die Probensätze BP 50-70 und ESSO 50-70

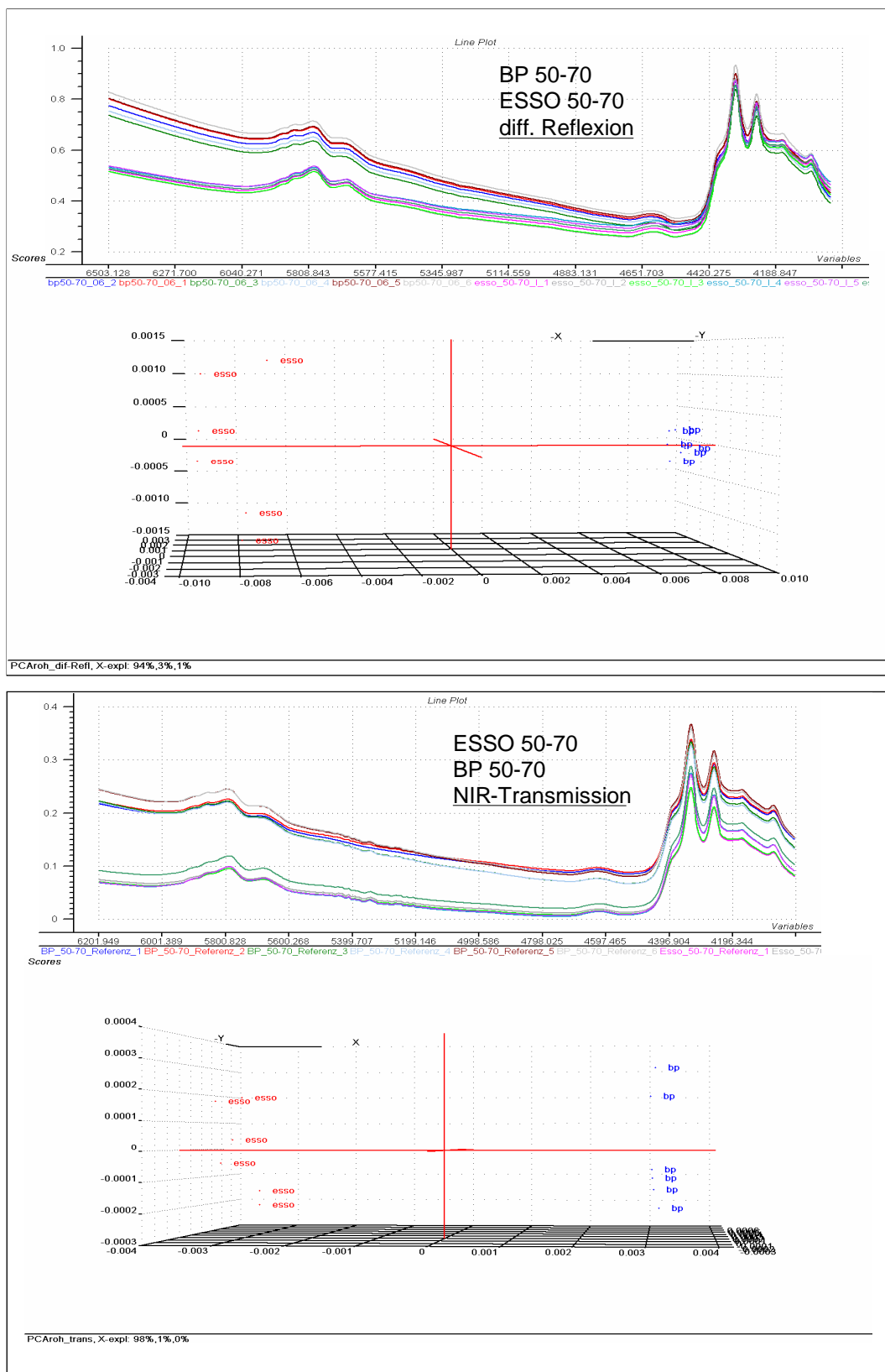


Abb. 70 (Fortsetzung) Graphische Darstellung der Originalspektren und der PCA Score-Plots (NIR diffuse Reflexion und NIR Transmission) für die Probensätze BP 50-70 und ESSO 50-70

Tab. 25 Datenvergleich für die PCA Modelle zur Differenzierung der Rohölprovenienz

Messmethode	PC	Erklärte Varianz [%]				Daten- vorbehandlung	Probenpräparation
		1	3	2	4		
1. FT-IR/ATR	<b>4</b> (100%)	94	4	1	1	EMSC, 2 Ausreißer	keine
2. NIR diffuse Reflexion	<b>2</b> (97%)	94	3	1	1	1Abl., EMSC	Glas-Sandwich
3. NIR Transmission	<b>1</b> (98%)	98	1	-	-	1Abl., EMSC	Glas-Sandwich

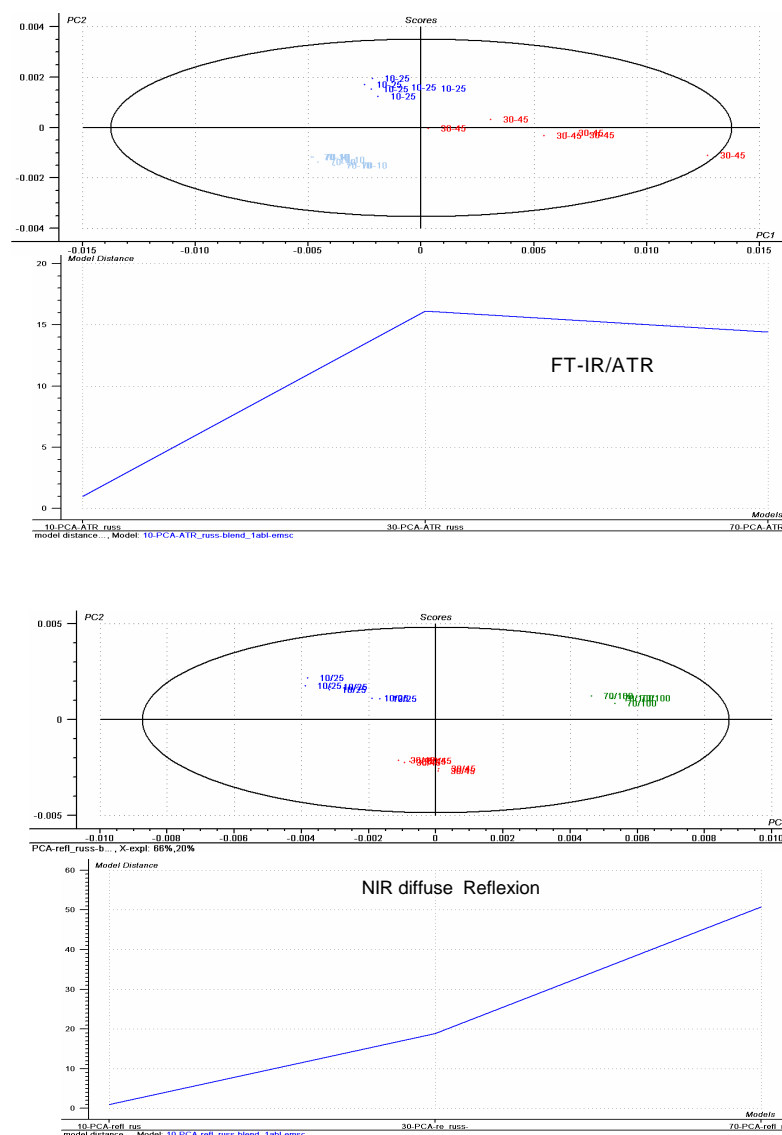
Für die Diskriminierung der Bitumenproben nach ihrer Härte (Penetrationswert) wurden drei Sorten vergleichbarer Provenienz (Russ. Blend) ausgewählt. Die Modelle auf der Basis von insgesamt 18 Spektren (MIR und NIR) wurden ausgewertet und in der Tab. 26 verglichen.

Tab. 26 Vergleich der PCA Modellparameter zur Differenzierung der Penetrationswerte (Härte) (18 Proben)

Messmethode	PC	Erklärte Varianz [%]				Daten- vorbehandlung	Probenpräparation
		1	3	2	4		
1. FT-IR/ATR	<b>2</b> (90%)	84	6	2	1	1Abl., EMSC	keine
2. NIR diffuse Reflexion	<b>2</b> (86%)	66	20	3	2	1Abl., EMSC, 2 Ausr.	Glas-Sandwich
3. NIR Transmission	<b>3</b> (93%)	70	20	3	2	2Abl., SNV	Glas-Sandwich

Die Qualität und Zuverlässigkeit der Aussagen bei den PCA Analysen können u. a. durch die Faktorenzahl (PC) und die prozentuelle Verteilung der Gesamtvarianz auf bestimmte PC-

Komponenten beschrieben werden. Je weniger Hauptkomponenten für die Charakterisierung des gesamten Systems benötigt werden, je größer die Abstände zwischen separierten Clustern sind und je kompakter die Einzelscores in einer Gruppe platziert sind, desto robuster und aussagekräftiger ist das erstellte PCA Modell [38]. Eine Gegenüberstellung der PCA Modelle für den Penetrationswert bezüglich der statistischen Interpretation der Score-Verteilung durch Hotelling's  $T^2$  Ellipsen mit dem kleinsten Volumen (minimal-volume-ellipsoid (MVE)), das Ausreißer auf der Basis 95% für das gegebene Modell ausschließt [44], ist in Abb. 71 (oben) dargestellt. Die MVE Methode ist ein leistungsfähiger Algorithmus zur Detektion von Ausreißern in multidimensionalen Datensätzen. Sie beruht auf der Berechnung der Mahalanobis Distanzen und eines Schwellenwertes (cut-off value) zur Bestimmung der Ausreißer [45].



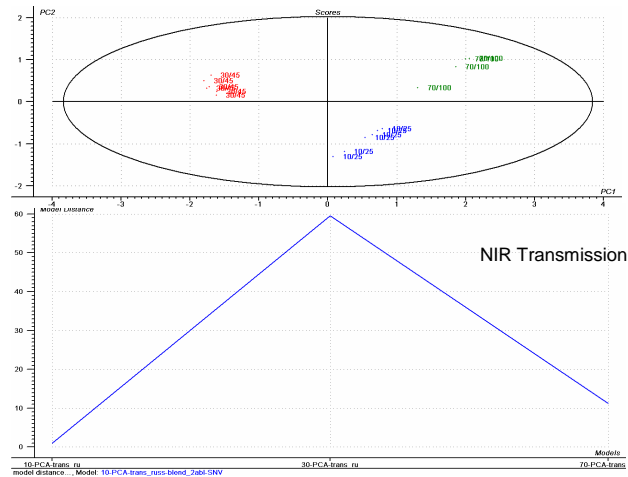


Abb. 71 (Fortsetzung) Darstellung der Score-Plots mit Hotelling's Ellipsen (oben) und Modelldistanzen (unten) für das PCA (NIR Transmission) Modell zur Diskriminierung der Penetrationswerte

Die Plots „Model Distance“ (Abb. 71, unten) zeigen eine Einschätzung der Clusterseparation. Der Ausgangspunkt des Systems ist das PCA-Modell für die Bitumensorte 10-25 und wird mit der Modelldistanzeinheit 1 angezeigt. Nach der Einschätzung der CAMO-Software wird als ausreichend für eine gute Klassifizierung der Probengruppen die Distanz definiert, die mindestens 3 Einheiten beträgt. Darauf basierend liefert die Clusterung der in diffuser Reflexion gemessenen Proben die besten Ergebnisse, weil alle drei Cluster mit vergleichbar großer Distanz (ca. 20- und 30- Modelldistanzeinheiten) getrennt werden und die Scores innerhalb der Cluster relativ dicht beieinander liegen. Das Probenset 30-45 des im FT-IR/ATR Modus gemessenen PCA Modelles (Abb. 71, oben) weist dagegen eine Streuung auf, wobei eine Probe nahe am Rande der Ellipse liegt und zu einem Ausreißer neigt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass alle angewendeten Messverfahren zuverlässige Diskriminierungsmöglichkeiten sowohl nach Herkunft, als auch nach Härtegrad der Bitumina liefern. Schon die ersten PC-Komponenten beschreiben die Gesamtvariation jedes Systems fast vollständig. Unterschiedliche, angewendete Datenvorbehandlungsmethoden sind von spektralspezifischen Einflüssen abhängig und können variiert werden.



## 6.2 Vergleich der PLS Modelle

Für den Modellvergleich wurden insgesamt 20 Kalibrationsproben des Referenzbitumen BP 50-70 zufällig ausgewählt, die mit zwei Paraffinadditiven Sasobit und Asphaltan B in Konzentrationen von 1%, 3% und 5% w/w versetzt worden waren. Der Testset ist eine unabhängige, zufällig ausgewählte Probenkollektion, die auf dem gleichen Grundbitumen (BP 50-70) basiert (Tab. 27).

Tab. 27 Additivkonzentrationen der in drei Modi gemessenen Kalibrations- und Testproben

Kalibrationsproben	Additivkonzentration (% w/w)
bp-50_06_1	0
bp-50_06_10	0
bp-50_06_2	0
bp-50_06_3	0
bp-50_06_4	0
1_BP+AsphB_1mess_1	1
1_BP+AsphB_2mess_1	1
1_BP+Sas_1mess_1	1
1_BP+Sas_1mess_3	1
1_BP+Sas_2mess_1	1
3_BP+AsphB_1mess_1	3
3_BP+AsphB_1mess_3	3
3_BP+AsphB_2mess_1	3
3_BP+Sas_1mess_1	3
3_BP+Sas_1mess_3	3
3_BP+Sas_2mess_1	3
5_BP+AsphB_1mess_1	5
5_BP+AsphB_1mess_3	5
5_BP+Sas_1mess_1	5
5_BP+Sas_1mess_3	5
<b>Testproben</b>	
BP_Ge_50-70_2006_10	0
3_BP+Sas_2mess_3	3
3_BP+Sas_3mess_1	3
3_BP+Sas_3mess_3	3
1_BP+AsphB_1mess_3	1
5_BP+AsphB_2mess_1	5
5_BP+Sas_2mess_1	5

Die Tabellen 28 und 29 fassen die Leistungsparameter der Modelle bzw. die Werte der vorhergesagten Proben zusammen.

Tab. 28 Gegenüberstellung der PLS Modell-Leistungsparameter für alle drei Messmethoden

	<b>FT-IR/ATR</b>		<b>NIR diffuse Reflexion</b>		<b>NIR Transmission</b>	
<b>Leistungsparameter</b>	Calibration	Validation	Calibration	Validation	Calibration	Validation
Elemente	18	18	18	18	19	19
Slope	<b>0,9972</b>	0,9544	0,9926	0,9823	0,9903	<b>0,9862</b>
Offset	<b>0,0059</b>	0,1231	0,0151	<b>0,0355</b>	0,0194	0,0497
Correlation	<b>0,9986</b>	<b>0,9926</b>	0,9963	0,9908	0,9952	0,9874
R <sup>2</sup>	<b>0,9972</b>	<b>0,9858</b>	0,9926	0,9836	0,9903	0,9773
Bias	0,0000	0,0268	0,0000	<b>-0,0009</b>	0,0000	0,0222
RMSE (% w/w)	<b>0,0917</b>	<b>0,2181</b>	0,1526	0,2408	0,1719	0,2777
SE (% w/w)	<b>0,0944</b>	<b>0,2228</b>	0,1570	0,2478	0,1766	0,2844
Faktoren	3	3	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>

Tab. 29 Vergleich der Vorhersagewerte für den Testset BP 50/70

<b>FT-IR/ATR</b>			<b>NIR diffuse Reflexion</b>		<b>NIR Transmission</b>		
<b>Sample</b>	Predicted (% w/w)	Deviation	Predicted (% w/w)	Deviation	Predicted (% w/w)	Deviation	<b>Reference (% w/w)</b>
BP_Ge_50-70_2006_10	0,00	0,23	0,00	0,22	0,00	0,34	<b>0,00</b>
1_BP+AsphB_1mess_3	1,01	0,20	0,88	0,27	1,05	0,31	<b>1,00</b>
3_BP+Sas_2mess_3	2,82	0,21	3,22	0,21	2,96	0,31	<b>3,00</b>
3_BP+Sas_3mess_1	3,10	0,24	3,21	0,17	3,12	0,28	<b>3,00</b>
3_BP+Sas_3mess_3	<b>2,40</b>	0,23	3,35	0,20	3,09	0,29	<b>3,00</b>
5_BP+AsphB_2mess_1	<b>3,69</b>	0,25	<b>4,41</b>	0,18	4,72	0,28	<b>5,00</b>
5_BP+Sas_2mess_1	4,70	0,24	5,29	0,20	5,13	0,28	<b>5,00</b>
<b>Av. value</b>	<b>2,53</b>	<b>0,23</b>	<b>2,91</b>	<b>0,21</b>	<b>2,87</b>	<b>0,30</b>	<b>2,86</b>

Der Vergleich der Leistungsparameter der PLS Modelle bestätigt, dass keine der drei Messmethoden als beste hervorgehoben werden kann. Zwar fallen z. B. die Leistungsparameter beim FT-IR/ATR Modus für diese Kalibrations- und Testsets besser aus, aber das Modell ist durch mehr Faktoren (drei) charakterisiert (Tab. 28), hat den am meisten abweichenden Vorhersagewert und zwei potentielle Ausreißer (Tab. 29, rot). Andererseits erfordert diese Messmethode die kürzeste Durchführungszeit, denn es ist keine Probenpräparation erforderlich. Am besten - wenn auch mit dem größten Deviation-Wert - werden die Konzentrationswerte für diese Paraffinadditive mit der Messtechnik der NIR Transmission vorhergesagt.

## 7 Zusammenfassung

Die im Rahmen dieses Projektes zur Analytik von Bitumen und seinen Additiven eingesetzte Methode der Fourier-Transform Infrarot (FT-IR) Spektroskopie beruht auf der Wechselwirkung von Infrarot-Strahlung mit Materie. Die dabei erhaltenen Daten – die IR-Spektren – sind auf Grund der Selektivität des Verfahrens charakteristisch für die chemische und physikalische Struktur der untersuchten Substanz und vergleichbar einem Fingerabdruck. Zur Vereinfachung des Messverfahrens wurde die FT-IR Spektroskopie im Modus der abgeschwächten Totalreflexion (ATR) eingesetzt, mit der eine aufwändige Probenpräparation vermieden wird und ein hoher Probendurchsatz erzielt werden kann.

Aufgrund der geringen Eindringtiefe (wenige Mikrometer) der IR-Strahlung in die Probe werden mit der FT-IR/ATR-Technik sehr gute Spektren erzielt, die wegen ihrer hohen Spezifität sowohl eine rasche qualitative Interpretation als auch eine quantitative Auswertung ermöglichen. Um die Heterogenität bezüglich der Komponentenverteilung zu berücksichtigen und zu erfassen, müssen aber von einer Probe Mehrfachmessungen durchgeführt werden. Der erforderliche Zeitaufwand für diese Mehrfachmessungen wird allerdings durch die extrem einfache Probenpräparation mehr als kompensiert.

Während man bei einigen Additiven (z. B. aliphatischen Amidwachsen) aufgrund ihrer spezifischen, isolierten Absorptionsbanden konservative, univariate Auswerteverfahren nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz anwenden kann, erfordert die quantitative Bestimmung von Additiven, die Bitumenkomponenten sehr ähnlich sind (z.B. Paraffinwachse), den Einsatz multivariater, chemometrischer Auswerteverfahren (z.B. **P**artial **L**east **S**quares (PLS)). Die Kombination der FT-IR/ATR-Spektroskopie mit diesen chemometrischen Auswertemethoden eröffnet daher die Möglichkeit, die Zusammensetzung auch komplizierter Bitumengemische basierend auf Kalibrationsmodellen quantitativ vorherzusagen. Die Anwendung chemometrischer Auswertemethoden kann aber auch für die rasche, qualitative Differenzierung von Rohstoffen im Rahmen einer **P**rincipal **C**omponent **A**nalysis (PCA) eingesetzt werden. Diese chemometrischen Verfahren werden im Institut für Physikalische Chemie der Universität Duisburg-Essen seit vielen Jahren praktiziert und das bestehende know-how hat erheblich zu den neuen Erkenntnissen mit der qualitativen und quantitativen FT-IR/ATR spektroskopischen Bitumenanalytik beitragen.

Im Einzelnen wurden in der vorliegenden Arbeit die folgenden Themenkreise behandelt:

Anhand signifikanter Absorptionsbanden und bei Anwendung des Spektrensubtraktionsverfahrens ermöglicht die FT-IR/ATR Spektroskopie eine rasche qualitative Identifizierung der zugesetzten Additive und detektiert Strukturschwankungen und Inhomogenitäten.

ten in Bitumen und seinen Mischungen. Generell sollten Proben daher durch Mehrfachmessungen (nicht weniger als 5) charakterisiert werden.

Die Anwendung multivariater Auswertemethoden (PLS, PCA, SIMCA) liefert gute Ergebnisse bei der Qualifizierung und Quantifizierung der Ester-, Amid- und Paraffinkomponenten in Bitumenmischungen.

Es ist möglich, brauchbare und robuste PLS Kalibrationsmodelle für Paraffinadditive verschiedener Hersteller und Referenzbitumen unterschiedlicher Provenienz in Konzentrationen von 0% - 5% w/w zu entwickeln und diese zur Sicherung der festgelegten Spezifikationen (DIN EN 12591) einzusetzen. Additivkonzentrationen unbekannter Proben können dabei mit einem Vorhersageintervall (Unsicherheitsbereich) von ungefähr 0,5 % w/w bestimmt werden.

Die Anwendung der PCA/SIMCA-Methode liefert (für Bitumen unter konstanten Produktionsbedingungen) nicht nur eine zuverlässige Diskriminierung der Referenzkomponenten nach ihrer Provenienz und ihrem Herstellungsjahr, sondern kann Bitumenmischungen auch nach ihrer Additivsorte klassifizieren und unbekannte Proben zuordnen. Die entscheidenden Kriterien für die Diskriminierung von Bitumen und ihrer Additivmischungen sind ihre naturbedingten Strukturdivergenzen.

Die untersuchten Bitumina (10-25, 30-45, 50-70, 70-100, 160-220) ließen sich mit Hilfe der FT-IR/ATR Spektroskopie in Kombination mit chemometrischen Auswerteverfahren gut diskriminieren.

Anhand der ermittelten Nadelpenetration (DIN EN 1426) ist es möglich, eine PLS-Kalibration für Penetrationswerte zu erstellen und diesen physikalischen Parameter unbekannter Proben (gleicher Provenienz und des gleichen Herstellers) vorherzusagen.

Mischungen von Asphamin und Bitumen liefern weder mit Hilfe von FT-IR/ATR Untersuchungen noch mit NIR Spektren im Modus der diffusen Reflexion oder mit FT-Raman-Spektren brauchbare Daten zur Erstellung von Kalibrationsmodellen für die Bestimmung des Asphamin-Gehaltes in den industriell gängigen Anwendungskonzentrationen von 0,2% - 0,3% w/w.

Zusammenfassend zeigen die Untersuchungen, dass die Technik der FT-IR/ATR Spektroskopie in Kombination mit chemometrischen Auswerteverfahren ein rasches, leistungsfähiges und innovatives Verfahren zur qualitativen Identifizierung und quantitativen Bestimmung von Additiven in Bitumen darstellt und auch zur Diskriminierung verschiedener Bitumen nach Provenienz, Herstellungsjahr und physikalischen Eigenschaften eingesetzt werden kann. Die mit Hilfe dieser Analysenmethode verfügbaren Daten ermöglichen ein wesentlich besseres

Verständnis der Struktur/Eigenschafts-Korrelation von Bitumen und können damit in Folge zur Optimierung von Prozessschritten im Straßenbau beitragen.

Die Versuche zum Einsatz der NIR Spektroskopie in diffuser Reflexion und in Transmission haben gezeigt, dass es bei Einhaltung eines bestimmten Probenpräparationsverfahrens durchaus möglich ist, analoge analytische Untersuchungen auch im weniger selektiven NIR Spektralbereich durchzuführen. Im Hinblick auf die robustere Gerätetechnik bietet damit die NIR Spektroskopie ein weiteres Verfahren für die qualitative und quantitative Analytik von Bitumen/Additiv Mischungen.



## 8 Literaturverzeichnis

1. H. Nüssel „Bitumen“, Verlagsanstalt Hüthig und Dreyer GmbH, Mainz und Heidelberg, 1958
2. P. W. Atkins, J. de Paula „Physikalische Chemie“, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 4. Auflage, 2006
3. G. Schwedt „Analytische Chemie“, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1995
4. M. Hesse, H. Meier „Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie“, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1995
5. „Das Buch vom Erdöl“, Deutsche BP, Verlag Reuter und Klöckner, Hamburg, 1989
6. J. Hutschenreuther, Th. Wörner, „Asphalt im Straßenbau“, Verlag für Bauwesen, Berlin, 1998
7. „Shell Bitumen“, Deutsche Shell Aktiengesellschaft, Elbe Druck GmbH, Hamburg, 1994
8. S. Corraera „Living and Dead Theories for Asphaltene Stability“, Presentation at EniTechnologie Conference „Advances in Flow Assurance Technology“, San Donato Milanese, 2006
9. Homepage Dr. A. G. Marchall, Department of Chemistry, Florida State University, <http://www.chem.fsu.edu/faculty/marshall.htm>
10. P. M. Rahimi, Th. Gentzis, „Practical Advances in Petroleum Processing“ (Chapter 19 „The chemistry of bitumen and heavy oil processing“, Pg. 149-186), Springer New York, 2006
11. Deutsches Institut für Normung e. V., [www.din.de](http://www.din.de)
12. G. Sebor, J. Blazek „Optimization of the preparative separation of petroleum maltenes by liquid adsorption chromatography“, Journal of Chromatography, Vol. 847, S. 323-330, 1999
- 13a. Y. Su, L. Artok „Structural Analysis of the Asphaltene Fraction of an Arabian Mixture by a Ruthenium-Ion-Catalyzed Oxidation Reaction“, Energy & Fuels, Vol. 12, No. 6, S. 1256-1271, 1998
- 13b. L. Artok, Y. Su „Structure and Reactivity of Petroleum-Derived Asphaltene“, Energy & Fuels, Vol. 13, No. 2, S. 287-296, 1999
14. O. Begak, A. Syroezhko „Prediction of the Quality of Petroleum Bitumens“, Russian Journal of Applied Chemistry, Vol. 74, No. 4, S. 696 – 699, 2001
15. F. Rakotonradany, H. Fenniri „Hexabenzocoronene Model Compounds for Asphaltene Fractions: Synthesis & Characterization“, Energy & Fuels, Vol. 20, No. 6, S. 2439 – 2447, 2006

16. Y. Maham, M. Chodakovski „Asphaltene phase behaviour: prediction at a cross-roads”, Fluid Phase Equilibria, Vol. 227, S. 177-182, 2005
17. H. Groenzin, O. Mullins „Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources”, Energy & Fuels, Vol. 14, No. 3, S. 677 – 684, 2000
18. O. C. Mullins, B. Martinez-Haya „Contrasting Perspective on Asphaltene Molecular Weight. This Comment vs the Overview of A. A. Herod, K. D. Bartle and R. Kandi-yoti”, Energy & Fuels, American Chemical Society, Published on Web 04.05.2008
19. G. Mansoori „Asphaltene Deposition and its Control“, [http://tigger.uic.edu/~mansoori/Asphaltene.Deposition.and.Its.Control\\_html](http://tigger.uic.edu/~mansoori/Asphaltene.Deposition.and.Its.Control_html)
20. H. Neumann, „Bitumen – neue Erkenntnisse über Aufbau und Eigenschaften“ Erdöl-Kohle-Erdgas-Petrochemie, Band 34, S. 336 – 342, 1981
21. S. Priyanto, G. Mansoori „Structure & Properties of Micelles and Micelle Coacervates of Asphaltene Macromolecule”, Presentation at 2001 AIChE Annual Meeting, Session [90] – Nanotools and Publication in the Nanotechnology Proceedings, 2001
22. G. Mansoori, D. Vazquez „Polydispersity of heavy organics in crude oils and their role in oil well fouling“, Journal of Petroleum Science and Engineering, 2007, Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)
23. V. Branco, G. Mansoori „Asphaltene flocculation and collapse from petroleum fluids”, Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol. 32, S. 217 – 230, 2001
24. The Shell Bitumen Handbook, Shell Bitumen, 5<sup>th</sup> Edition, Shell UK Oil Products Limited, The University Press, Cambridge, 2003
25. U. Oberthür, I. Rahimian „Einfluss der zugesetzten Paraffine und deren Struktur auf die Eigenschaften von Bitumen“, Bitumen (ARBIT), Band 4, S. 164 - 170, 1997
26. Homepage Fa. Sasol Wax GmbH, <http://www.sasolwax.com/Europa-page-231-lang-de.html>
27. Homepage Fa. Clariant Deutschland, [www.clariant.de](http://www.clariant.de)
28. Homepage Fa. Romonta, [www.romonta.de](http://www.romonta.de)
29. W. Kessler, „Multivariate Datenanalyse“, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2007
30. M. Otto, „Chemometrie“, VCH, Weinheim, 1997
31. M. Ammadi, K.-W. Damm, „PmB – Einfluss von Kurzzeit- und Langzeitalterung im Labor“, Forschung Straßenbau und Verkehrstechnik, Heft 910, 2005
32. H.-J. Neumann, „Was ist Bitumen?“, Bitumen (ARBIT), Band 4, 146-151, 1995
33. U. Heitmann, B. Welz „Bestimmung von Nickel und Vanadium“, GIT Labor-Fachzeitschrift, No. 4, S. 430 – 433, 2006

34. M. Blanco, S. MasPOCH „Determination of physical properties of bitumens by use of near-infrared spectroscopy with neural networks. Joint modelling of linear and non-linear parameters”, *The Analyst*, Vol. 126, S.378-382, 2001
35. M. Blanco, S. MasPOCH „Determination of the penetration value of bitumens by near infrared spectroscopy”, *The Analyst*, Vol. 125, 1823 – 1828, 2000
36. M. Blanco, S. MasPOCH „Determination of physico-chemical parameters for bitumens using near infrared spectroscopy”, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 434, S.133 – 141, 2001
37. H.W. Siesler, Y. Ozaki, S. Kawasata, H. M. Heise „Near-Infrared Spectroscopy“, Wiley -VCH Verlag, Weinheim, 2002
38. H. Chung, H.-J. Choi, „Rapid Identification of Petroleum Products by Near-Infrared Spectroscopy“, *Bull. Korean Chem. Soc.*, Vol.20, No. 9, S.1021-1025, 1999
39. A. Hannisdal, P. Hemmingsen „Group-Type Analysis of Heavy Crude Oils Using Vibrational Spektroskopie in Combination with Multivariate Analysis“, *Ind. Eng. Res.*, Vol. 44., No. 5, S. 1349-1357, 2005
40. H. Günzler, H.-U. Gremlich „IR-Spektroskopie“, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 4. Auflage, 2003
41. N. Aske, H. Kallevik „Determination of Saturate, Aromatic, Resin and Asphaltenic (SARA) Components in Crude Oils by Means of Infrared and Near-Infrared Spectroscopy“, *Energy & Fuels*, Vol. 15, No.5, S. 1304 – 1312, 2001
42. M. Blanco, S. MasPOCH „Geographical Origin Classification of Petroleum Crudes from Near-Infrared Spectra of Bitumens”, *Applied Spectroscopy*, Vol. 55, No. 7, S. 834 – 839, 2001
43. L. Corbett „Composition of asphalt based on generic fractionation, using solvent deasphalting, elution-adsorption chromatography, and densimetric characterisation“, *Analytical Chemistry*, Vol. 41, No. 4, S. 576-579, 1969
44. M. C. Cetin, S. Aktas „Hotelling`s  $T^2$  Statistic based on Minimum-Volume-Ellipsoid Estimator“, *G. U. Journal of Science*, Vol. 16, No. 4, S. 691-695, 2003
45. K. van der Linde, D. Houle „Applied Usage of the Minimum-Volume Ellipsoid“, <http://www.kimvdlinde.com/professional/publications/MVEpaper.html>
46. Th. G. Mezger „Das Rheologie Handbuch“, Vincentz Network, Hannover, 2. Auflage, 2006



---

# Lebenslauf

Name Laimute Thimm, geb. Sriubaite

geboren 20.10.1962 in Vilnius (Litauen)

Familienstand Verheiratet

Kinder 1 Tochter, 21 Jahre

## Schul-/Ausbildung

1969 – 1980 Gesamtschule Nr. 9 in Vilnius (Litauen)  
Abschluss: Abitur

1980 – 1985 Universität Vilnius  
Abschluss: Diplom-Chemikerin

2000 – 2003 Chemiehauptstudium an der Universität Duisburg-Essen  
Abschluss: Diplom-Chemieingenieurin

2004 Großes Deutsches Sprachdiplom  
Goetheinstitut Düsseldorf

seit Juni 2006 Promotionsstudium an der Universität Duisburg-Essen  
(Institut für Physikalische Chemie, AG Prof. Siesler)  
Dissertationsthema: FT-IR und FT-NIR spektroskopische  
Untersuchungen in Kombination mit chemometrischen  
Auswertealgorithmen zur Charakterisierung der chemi-  
schen Zusammensetzung von Straßenbaubitumen

## Beruflicher Werdegang

1985 -1999 Chemielehrerin  
Gesamtschule Tuskulenu, Vilnius (LT)

2001 – 2002 Allgemeine Büroarbeiten  
Yachtschule „Nautico“ in Essen

12.02 - 06.03 Laborhilfskraft  
Ingenieurgesellschaft für Techn. Analytik (IFTA) mbH in  
Essen (Fertigung der Diplomarbeit  
„Gaschromatographische Untersuchungen von Straßen-  
baubitumen“)

2004 - 2005 Institut für Physikalische Chemie der Universität Duis-  
burg-Essen (AG Prof. Dr. H. W. Siesler)  
Projektarbeiten im Bereich spektroskopischer  
Untersuchungen von Bitumen (Auftraggeber IFTA)

---

05.2006 – 08.2006	Praktikum und Abschlussprüfung für die Zulassung zur Promotion Universität Duisburg-Essen (AG Prof. Dr. R. Zellner)
09.2006 – 04.2008	Projektarbeit im Rahmen eines Promotionsverfahrens an der Universität Duisburg-Essen (AG Prof. Dr. H. W. Siesler) im Bereich spektroskopischer Untersuchungen von Straßenbaubitumen in Kombination mit chemometrischen Auswerteverfahren (Auftraggeber BAST, Dr. V. Hirsch)
seit dem 01.05.2008	Dipl. Ing.- Chem. „Technologe“ BP Oil Marketing GmbH GFT Bitumen Labor Gelsenkirchen

#### Besondere Kenntnisse

Sprachen	Deutsch, Litauisch, Russisch, Englisch
EDV	WORD, EXCEL, Unscrambler™, Opus™, RHEA™

Essen, 06.06.2009

---

## Fortbildung und Tagungen

15. – 16. November 2007    „Prozessanalytik in der Produktion und Fertigung“,  
3. Kolloquium des Arbeitskreises Prozessanalytik der GDCh,  
Stuttgart
21. – 23. Mai 2008        „Asphalt – Roads for Life“, 4th Eurasphalt & Eurobitume  
Congress, Kopenhagen (DK)  
Posterpräsentation „FTIR-ATR and NIR Investigations of  
Paving Grade Bitumen and Determination of Organic Polymeric  
Additives“
9. – 20. Juni 2008        Fortbildung mit dem Schwerpunkt „Rheologische Eigenschaften  
von Bitumen und deren Analytik“  
Bitumen Labor BP, Llandarcy, Wales (GB)
18. – 19. August 2008    „Modifizierte Bindemittel/Asphalte“,  
5. Internationale Verkehrstage in Wuppertal, Bergische  
Universität Wuppertal
17. – 18. Februar 2009    Rheologie Seminar  
Anton Paar Germany GmbH, Ostfildern